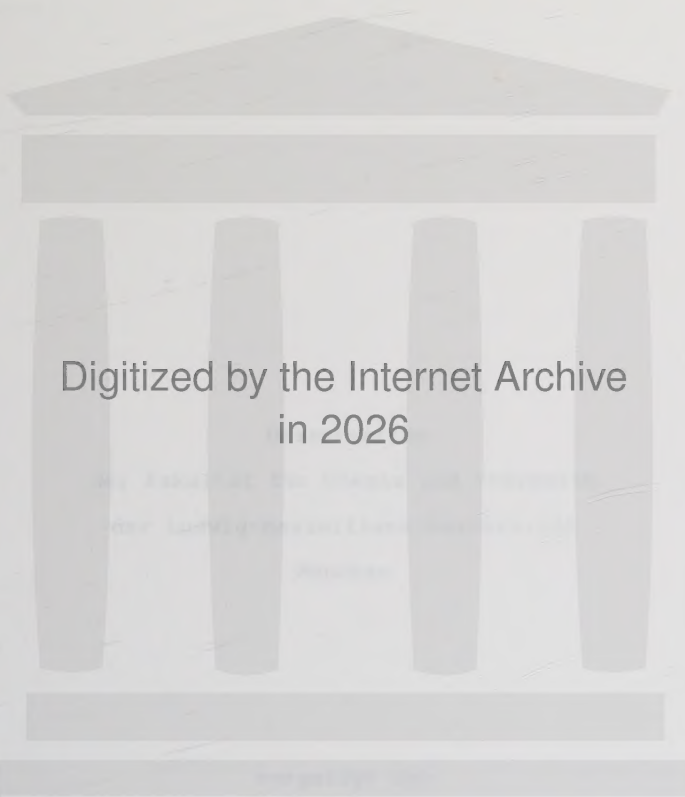


UNTERSUCHUNGEN
AN
1-CYCLOPROPENYLLITHIUM-VERBINDUNGEN

Franz R. Grüger

Diss
München
1906



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen
an
1-Cyclopropenyllithium-Verbindungen

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Franz R. Grüger
aus Palling

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 1986

Für Andrea

Die Natur ist das einzige Buch,
das auf allen Blättern großen Gehalt bietet.

Johann Wolfgang von Goethe

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Günter Szeimies an Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen Juli 1983 und August 1985.

Meinem verehrten Lehrer danke ich ganz herzlich. Er hat meiner experimentellen Tätigkeit genügend Freiraum gelassen, sie durch viele Anregungen und Ratschläge gefördert und durch die Diskussion von Schwierigkeiten und ungeklärten Fragen stets bereitwillig unterstützt.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken

- meinen Freunden am Institut
- Herrn Prof. Dr. R. Knorr für seine Bereitschaft zur Diskussion der Ergebnisse der ^6Li -Untersuchungen
- den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors, insbesondere Herrn Huber und seinem Team für die stets rasche und zuverlässige Anfertigung von Spektren
- Herrn D. Schlosser, Herrn S. Kundu, Fräulein A. Bittner und Herrn Dr. A. Griesbeck für die Aufnahme von ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektren
- Herrn Seidl für die Aufnahme der Massenspektren
- meinen Forschungspraktikanten Herrn S. Farokhfard, Herrn P. Steil, Herrn J. Fuchs, Herrn K. Heinz und Herrn G. Bernhard für die tatkräftige Mithilfe am experimentellen Programm
- meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichten
- und last not least meiner Freundin Andrea für ihr großes Verständnis, das sie meiner Arbeit entgegenbrachte.

INHALT

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	5
2.1.	3,3-Dimethylcyclopropen (<u>11</u>)	5
2.2.	3-Methyl-3-phenylcyclopropen (<u>12</u>)	6
2.3.	1,3,3-Trimethylcyclopropen (<u>16</u>)	6
2.4.	Kupfer-Komplexe	7
2.5.	[⁶ Li]Butyllithium (Bu ⁶ Li)	7
2.6.	Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,4}]hexan	8
3.	NMR-Spektroskopische Untersuchungen von 1-Li-thio- und 1,2-Dilithiocyclopropenen	8
3.1.	Allgemeines	8
3.2.	Metallierungsreaktionen	10
3.3.	Aufnahme und Zuordnung der ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektren	13
3.4.	¹ H-NMR-Spektren der Anionen	14
3.5.	¹³ C-NMR-Spektren der Anionen	15
3.5.1.	¹³ C-NMR-Spektren der Mono- und Dianionen	15
	3,3-disubstituierter Cyclopropene	
3.5.2.	¹³ C-NMR-Spektren von 2,3,3-trisubstituierten Cyclopropenyllithium-Verbindungen	18
3.6.	Aggregationsgrad von Mono- und Dilithiocyclopropenen in Lösung	20
3.7.	¹³ C- ⁶ Li-Kopplungen von Cyclopropenyllithium	21
4.	Funktionalisierung von Cyclopropenyl-Anionen	29
4.1.	Funktionalisierung von 1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen (<u>11a</u>)	29
4.1.1.	Thermische Stabilität von 1-R-3,3-Dimethylcyclopropenen	32
4.2.	Funktionalisierung von 1,2-Dilithio-3,3-dimethylcyclopropen (<u>11b</u>)	35
4.3.	Funktionalisierung von 1-Lithio-2-trimethylsilylcyclopropen (<u>23a</u>)	37
5.	Diskussion der spektroskopischen Daten von	40

Cyclopropenen	
5.1.	Diskussion der ^1H -NMR-Daten 40
5.2.	Diskussion der ^{13}C -NMR-Daten 43
5.3.	Diskussion der IR-Daten 45
6.	Cyclopropen-Carben-Umlagerungen 47
6.1.	Allgemeines zur HX-Eliminierung aus 1-Halo- 3,3-dimethylcyclopropenen 47
6.2.	Abfangreaktionen mit Nucleophilen 50
6.3.	Abfangreaktionen mit Olefinen 53
7.	Cyclisierungsreaktionen 54
8.	Oxidative Kupplung von Cyclopropenyl-Cuprat- Komplexen 57
8.1.	Allgemeines 57
8.2.	Darstellung von 1,1'-Bicyclopropenylen 59
8.3.	Eigenschaften von 1,1'-Bicyclopropenylen 59
8.3.1.	Thermisches Verhalten und Isomerisierungen 59
8.3.2.	Cycloadditionen mit Diazomethan 63
9.	Übergangsmetall-Komplexe von Cyclopropenen 68
9.1.	Allgemeines über Übergangsmetall-Cyclopropen- Komplexe 68
9.2.	Versuche zur Darstellung von 1- η^1 -Cyclopropen- Übergangsmetall-Komplexen 69
10.	Thermische Isomerisierungen von tetrasubstitu- ierten Cyclopropenen 75
10.1.	Allgemeines 75
10.2.	Durchführung der thermischen Isomerisierungen 77
10.3.	Thermische Isomerisierungen von 1-R-3,3-Di- methylcyclopropenen 77
10.4.	Thermische Isomerisierung von tetrasubstitu- ierten Cyclopropenen 80
11.	Versuche zur Darstellung von substituierten Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,4}]hexanen 84
11.1.	Allgemeines 84
11.2.	Versuche zur Darstellung von Tricyclo- [3.1.0.0 ^{2,4}]hex-1(5)-en (<u>124</u>) 86

EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Allgemeines	91
1.1.	Physikalische Meßgeräte	91
1.2.	Lösungsmittel und Arbeitsweise	92
1.3.	Pyrolyseapparatur	92
1.4.	Herkunft der wichtigsten Chemikalien	92
2.	Synthese wichtiger Ausgangsmaterialien	93
2.1.	Herstellung von [⁶ Li]Butyllithium (Bu ⁶ Li)	93
2.2.	3-Methyl-3-phenylcyclopropen (<u>12</u>)	94
3.	Herstellung der Mono- und Dianionen von Cyclopropenen	95
3.1.	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Mono- und Dianionen	95
3.2.	1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen (<u>11a</u>)	96
3.3.	1,2-Dilithio-3,3-dimethylcyclopropen (<u>11b</u>)	97
3.4.	1-Lithio-3-methyl-3-phenylcyclopropen (<u>12a</u>)	97
3.5.	1-Lithio-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>16a</u>)	97
3.6.	1-Lithio-2,3-dimethyl-3-phenylcyclopropen (<u>24a</u>)	97
3.7.	1-Lithio-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (<u>23a</u>)	98
3.8.	1-Lithio-2-trimethylsilyl-3-methyl-3-phenylcyclopropen (<u>25a</u>)	98
4.	Funktionalisierung von 1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen (<u>11a</u>)	98
4.1.	1-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (<u>23</u>)	98
4.2.	1-Chlor-3,3-dimethylcyclopropen (<u>26</u>)	99
4.3.	1-Brom-3,3-dimethylcyclopropen (<u>27</u>)	100
4.4.	1-Prop-2-enyl-3,3-dimethylcyclopropen (<u>28</u>)	101
4.5.	3,3-Dimethylcyclopropen-1-yl-diisopropylmethanol (<u>30</u>)	101
4.6.	Bis-(3,3-dimethylcyclopropenyl)dimethylsilan (<u>31</u>)	102
4.7.	1-Phenylthio-3-methylbuta-1,2-dien (<u>33a</u>) aus <u>11a</u>	103

4.8.	Tris-(3,3-dimethylcyclopropenyl)carbinol (<u>34</u>)	104
5.	Funktionalisierung von 1-Lithio- und 1,2-Di- lithio-3-methyl-3-phenylcyclopropen (<u>12a</u> und <u>12b</u>)	104
5.1.	1-Trimethylsilyl-3-methyl-3-phenylcyclo- propen (<u>25</u>)	104
5.2.	1,3-Dimethyl-3-phenylcyclopropen (<u>24</u>)	105
5.3.	1,2-Bis-trimethylsilyl-3-methyl-3-phenyl- cyclopropen (<u>88</u>)	106
6.	Funktionalisierung von 1,2-Dilithio-3,3- methylcyclopropen (<u>11b</u>)	107
6.1.	1,2-Dideuterio-3,3-dimethylcyclopropen (<u>38</u>)	107
6.2.	1,2-Bis-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclo- propen (<u>39</u>)	107
6.3.	1,2,3,3-Tetramethylcyclopropen (<u>40</u>)	108
6.4.	Bis-(3,3-dimethylcycloprop-1,2-enyl-diiso- propyl)methanol (<u>41</u>)	108
7.	Funktionalisierung von 1-Lithio-2-trimethyl- silyl-3,3-dimethylcyclopropen (<u>23a</u>)	109
7.1.	1,2-Bis-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclo- propen (<u>39</u>)	109
7.2.	1-Trimethylsilyl-2-prop-2-enyl-3,3-dimethyl- cyclopropen (<u>47</u>)	109
7.3.	1-Chlor-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclo- propen (<u>48</u>)	110
7.4.	1-Phenylthio-2-trimethylsilyl-3,3-dimethyl- cyclopropen (<u>50</u>)	111
7.5.	1-Trimethylsilyl-2,3,3-trimethylcyclo- propen (<u>51</u>)	111
7.6.	2-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen-1- carbonsäure-chlorid (<u>52</u>)	112
7.7.	Bis-(2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopro- penyl)keton (<u>53</u>)	112
7.8.	2-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen-1- carbonsäure (<u>54</u>)	113

7.9.	(2-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl- diisopropylmethanol (<u>55</u>)	114
7.10.	(3-Brom-3-methylbut-1-ynyl)trimethyl- silan (<u>60a</u>)	115
7.11.	Bis- (2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclo- propenyl)butylcarbinol (<u>63b</u>)	115
8.	HX-Eliminierung aus 1-Halo-3,3-dimethyl- cyclopropenen	116
8.1.	1-Phenylthio-3-methylbuta-1,2-dien (<u>33a</u>)	116
8.2.	1-Butyl-3-methylbuta-1,2-dien (<u>33b</u>)	117
8.3.	1-Phenyl-3-methylbuta-1,2-dien (<u>33c</u>)	117
8.4.	1-t-Butoxy-3-methylbuta-1,2-dien (<u>33d</u>)	117
8.5.	1-(2-Methylpropenyliden)2,2,3,3-tetramethyl- cyclopropan (<u>73</u>)	118
8.6.	1-(2-Methylpropenyliden)2-ethoxycyclo- propan (<u>74</u>)	118
8.7.	1-t-Butoxy-3-methylbuta-1,3-dien (<u>66</u>)	119
9.	Funktionalisierung von Bis-(3,3-dimethyl- cyclopropenyl)dimethylsilan (<u>31</u>)	120
9.1.	Bis-(2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopro- penyl)dimethylsilan (<u>76</u>)	120
9.2.	3,5-Bis-(dimethylmethylen)2,5,7-tris-(di- methylsiloxa)cycloocta-3,5-dien (<u>77</u>)	121
9.3.	1,4,7,10-Tetrakis-(dimethylmethylen)3,9-bis- dimethylsila)6,12-bis-(dimethylstanna)cyclo- duodeca-1,4,7,10-tetraen (<u>78</u>)	121
10.	Darstellung und Reaktionen von 1,1'-Bicyclo- propenylen	122
10.1.	2,2'-Bis-trimethylsilyl-3,3,3',3'-tetra- methyl-1,1'-bicyclopropenyl (<u>83b</u>)	122
10.2.	2,2'-Bis-trimethylsilyl-3,3'-dimethyl-3,3'- diphenyl-1,1'-bicyclopropenyl (<u>84b</u>)	123
10.3.	2,7-Dimethylocta-2,6-dien-4-in (<u>85a</u>)	124
10.4.	2,7-Diphenylocta-2,6-dien-4-in (<u>86a</u>)	125
10.5.	Thermische Isomerisierung von <u>83b</u>	126

10.6.	Silberkatalysierte Umlagerung von <u>83b</u>	126
10.7.	Photochemische Umlagerung von <u>83b</u>	127
10.8.	Entsilylierung von <u>83b</u> mit Cäsiumfluorid	127
10.9.	Entsilylierung von <u>84b</u> mit Cäsiumfluorid	127
10.10.	Silberkatalysierte Umlagerung von <u>84b</u>	127
10.11.	Cycloaddition von Diazomethan an <u>83b</u>	128
10.12.	1-Trimethylsilyl-2,3-diaza-6,6-dimethyl- bicyclo[3.1.0.]hex-2-en (<u>95a</u>)	129
10.13.	1,2-Bis-trimethylsilyl-2,3-diaza-6,6-dimethyl- bicyclo[3.1.0.]hex-2-en (<u>95b</u>)	130
10.14.	1-Diazo-2,2-dimethylbut-3-enyl-trimethyl- silan (<u>96a</u>)	131
10.15.	1-Diazo-2,2-dimethylbut-3-enyl-bis-1,3-tri- methylsilan (<u>96b</u>)	131
11.	Reaktionen mit Übergangsmetall-Komplexen	132
11.1.	β,β -Dimethylstyrol aus <u>11a</u> und Titanocendi- chlorid	132
11.2.	β,β -Dimethylstyrol aus <u>11a</u> und Zirkonocendi- chlorid	133
11.3.	α,β,β -Trimethylstyrol aus <u>16a</u> und Titanocen- dichlorid	133
12.	Thermische Isomerisierungen	134
12.1.	Durchführung der thermischen Isomerisierungen	134
12.2.	Thermische Isomerisierung von <u>23</u>	134
12.3.	Thermische Isomerisierung von <u>26</u>	135
12.4.	Thermische Isomerisierung von <u>27</u>	135
12.4.1.	Thermische Isomerisierung von <u>37b</u>	136
12.5.	Thermische Isomerisierung von <u>30</u>	136
12.6.	Thermische Isomerisierung von <u>31</u>	136
12.7.	Thermische Isomerisierung von <u>39</u>	137
12.8.	Thermische Isomerisierung von <u>47</u>	137
12.9.	Thermische Isomerisierung von <u>48</u>	138
12.10.	Thermische Isomerisierung von <u>50</u>	138
12.11.	Thermische Isomerisierung von <u>51</u>	138
12.12.	Thermische Isomerisierung von <u>54</u>	139

13.	Metallierung von Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,4}]hexan (<u>6</u>)	139
	Zusammenfassung	141
	Literaturverzeichnis	144

1. Einleitung und Problemstellung

Kleinringkohlenwasserstoffe sind besonders interessante Verbindungen, weil ihr hoher Energieinhalt sie im Vergleich zu den acyclischen Isomeren oft zu ungewöhnlichen Reaktionen befähigt. Cyclopropen ist eines der einfachsten solcher Moleküle und mit 17.9 kcal/mol pro C-Atom Spannungsenergie eine der am stärksten gespannten Verbindungen¹.

Der Grundkörper ist zwar seit mehr als 60 Jahren bekannt, es ist aber erstaunlich, daß dieser Verbindungsklasse bis etwa Mitte der fünfziger Jahre wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Dies änderte sich, als durch die Carben-Chemie eine Reihe neuer Methoden zur Darstellung von Cyclopropenen zur Verfügung stand² und als man entdeckte, daß Fettsäuren in Ölen verschiedener Pflanzen, z. B. die Sterculin- und Malvalinsäure in Ölen der Sterculiaceae- bzw. Malvaceae-Gewächsen, die Cyclopropeneinheit enthielten³. Mit einer ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante von etwa 220 Hz enthält die CH-Bindung der Vinylprotonen der Cyclopropene einen 2s-Orbitalanteil des Kohlenstoffs von etwa 44 %. Die Acidität der Protonen kommt damit denen der Acetylene recht nahe⁴. Die Literatur enthält eine große Anzahl von gebräuchlichen Methoden, substituierte Acetylene darzustellen, die über die Metallierung eines terminalen Acetyls und nachfolgender Funktionalisierung des Alkaliacetylids ablaufen⁵. Der gezielten Darstellung von substituierten Cyclopropenen über 1-Cyclopropenyl-Anionen wurde bisher viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt, obwohl gerade dieser Reaktionstyp eine große synthetische Anwendungsbreite besitzt. Die einzigen wohlbeschriebenen Untersuchungen sind die Reaktionen der instabilen Mono- und Dimetallo-Derivate des Grundkörpers 1 und 2 mit verschiedenen Elektrophilen, die aber zu Produkten führten, die bei Raumtemperatur instabil waren und polymerisierten^{6,7,8}.



1



2

Der Einfluß von Aggregationsgrad, Komplexierung und Solvation auf die Reaktivität von organometallischen Verbindungen, besonders Lithium- und Magnesiumorganylen ist für den synthetisch arbeitenden Chemiker von großer Bedeutung. Aus ebullioskopischen, kryoskopischen⁹ und massenspektroskopischen¹⁰ Untersuchungen wurde auf den Aggregationsgrad in Lösung und Gasphase geschlossen, die schließlich auch durch Röntgenstrukturanalysen von Dietrich¹¹ und Weiss¹² am Ethyllithium- bzw. Methyllithium-Tetramer bestätigt werden konnten. Die Entwicklung der NMR-Spektroskopie führte dazu, daß mit Ausnahme der Röntgenographie alle anderen Methoden für die Untersuchung von lithiumorganischen Substanzen erheblich an Bedeutung verloren. So kann man auch Einblicke in den Aggregationsgrad von Lithiumorganylen in Lösung durch Bestimmung der ¹³C-⁶Li-Kopplungskonstante des Resonanzsignals des carbanionischen Kohlenstoff im ¹³C-Kernresonanzspektrum gewinnen¹³. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der gezielten Mono- und Dimetallierung von geeigneten Cyclopropen-Derivaten, vornehmlich dem 3,3-Dimethylcyclopropen. Durch Reaktionen der 1-Lithiocyclopropenyl- und 1,2-Dilithiocyclopropenyl-Basen mit einer Reihe von Elektrophilen sollten Brauchbarkeit und Grenze dieser lithiumorganischen Zwischenprodukte für die Cyclopropen-Synthese getestet werden. Damit verbunden war bei zahlreichen Beispielen auch die Frage nach der thermischen Stabilität der neuen Cyclopropene. Besonders die Einführung eines Halogens in die Vinyl-Posi-

tion des Cyclopropens erschien sehr interessant, da bei Basenbehandlung dieser Verbindung vielleicht eine hochreaktive Species, das Cyclopropin 3, durchlaufen würde, das sich bisher dem Nachweis entzog.



3

Da Strukturuntersuchungen von Cyclopropenyl-Anionen in der Literatur mit Ausnahme von theoretischen Berechnungen¹⁴⁻¹⁶ bisher noch nicht beschrieben worden sind, galt es, Einblicke in die Stabilität und den Aggregationsgrad vor allem von Mono- und Dilithiocyclopropenen in Lösung durch Bestimmung der ¹³C-⁶Li-Kopplungskonstante zu gewinnen.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich 1-Cyclopropenyl-Anionen in einer der Glaser-Kupplung entsprechenden Reaktion oxidativ kuppeln lassen, was zu einer neuen Substanzklasse, den 1,1'-Bicyclopropenylen 4 führen würde.

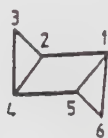


4

Interessant war auch festzustellen, ob Derivate des 1-Cyclopropyllithiums mit Übergangsmetall-Komplexen des Typs $M'L_nX$ Reaktionen zu 5 eingehen. Solche Komplexe sind in der Literatur ebenfalls noch nicht bekannt.



Cyclopropene gehen unter geeigneten Bedingungen relativ leicht formale $[2+2]$ -Cycloadditionen ein¹⁷. Es bilden sich Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexane 6. Es sollte versucht werden, geeignete Cyclopropene zu dimerisieren, die nach Abspaltung von funktionellen Gruppen die Bildung eines Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hex-1(5)-ens 7 erwarten lassen.



6

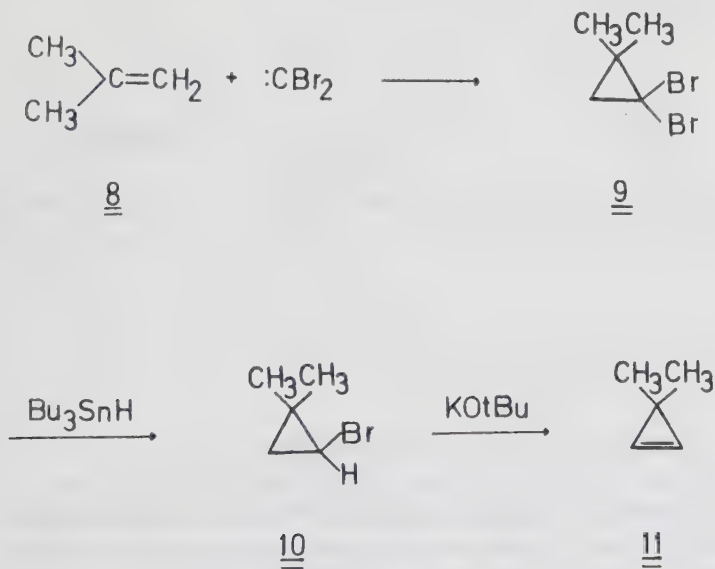


7

2. Synthese der Ausgangsverbindungen

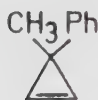
2.1. 3,3-Dimethylcyclopropen (11)

Die Darstellung des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten 3,3-Dimethylcyclopropens (11) erfolgte in einer dreistufigen Synthese. Durch Dibromcarben-Addition an Isobutylen (8) entstand 9¹⁸, das mit Tri-n-butylzinnhydrid partiell zu 10 reduziert wurde¹⁹. Im letzten Schritt wurde durch Kalium-t-butylat (KO-t-Bu) Bromwasserstoff abgespalten und das entstandene gasförmige 11 in einer Kühlfalle ausgefroren²⁰.

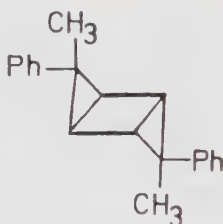


2.2. 3-Methyl-3-phenylcyclopropen (12)

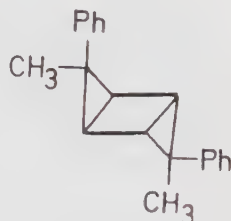
12 wurde ganz ähnlich wie 11 hergestellt. Entgegen der in der Literatur beschriebenen Chromatographie²¹ wurde destillativ aufgearbeitet. Während der Destillation bei 12 Torr fielen im Destillationskolben farblose Kristalle aus. Auf Grund der spektroskopischen Daten bestand das kristalline Gemisch vermutlich aus den beiden Isomeren 13 und 14. Ließ man 12 mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehen, so erfolgte die gleiche Dimerisierung, wobei das *exo,endo*-Isomere 13 ein wenig bevorzugt gebildet wurde. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol ließen sich beide Isomere trennen; 14 löste sich schwerer.



12



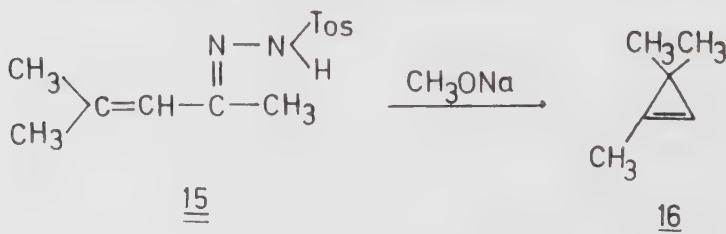
13



14

2.3. 1,3,3-Trimethylcyclopropen (16)

Die Synthese von 16 gelang durch baseninduzierte Thermolyse von Mesityloxid-Tosylhydrazon 15 mit frisch dargestelltem Natrium-methanolat in Diglyme²².

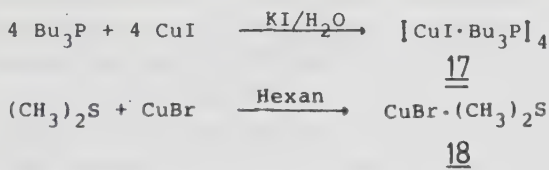


15

16

2.4. Kupfer-Komplexe

Als Edukte zur Darstellung von Cupraten für die oxidative Kupplung wurden vornehmlich zwei Kupfer-Komplexe verwendet, die eine Reihe von Vorteilen besitzen, nämlich Tetrakis-[iodo(tri-n-butylphosphin)kupfer(I)] (17) und Kupferbromid-Dimethylsulfid (18). Die Darstellung erfolgte durch Rühren von Kupfer(I)iodid in Kaliumiodid-Lösung mit Tri-n-butylphosphin²³ bzw. Kupfer(I)bromid mit Dimethylsulfid in Hexan²⁴.



2.5. [⁶Li]Butyllithium (Bu⁶Li)

Die Darstellung von Bu⁶Li erfolgte durch Halogen-Metall-Austausch an Butylchlorid mit ⁶Lithium (96.1 % isotopenrein) in Hexan¹³.



Der Gehalt an Base wurde nach Abziehen aller im Hochvakuum flüchtigen Anteile gravimetrisch bestimmt, das Material in Hexan aufgenommen und in Lösung gelagert.

2.6. Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (6)

Kondensierte man bei ca. -40° C Cyclopropen, das sich leicht aus Allylchlorid und Natriumamid herstellen ließ²⁵, in einem Zeolithen mit 3 Å Porengröße ein, so erhielt man nach dem Auftauen das Tricyclohexan 6 in fast quantitativer Ausbeute²⁶. Verunreinigungen ließen sich durch Destillation über eine Drehbandkolonne entfernen.



6

3. MNR-Spektroskopische Untersuchungen von 1-Lithio- und

1,2-Dilithiocyclopropenen

3.1. Allgemeines

Die erste Synthese einer lithiumorganischen Verbindung wurde 1917 von Schlenk und Holtz²⁷ veröffentlicht. Ziegler und Colonius²⁸ machten Ethyllithium 1930 im präparativen Maßstab zugänglich. Wegen ihrer großen Stabilität in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel und wegen ihrer im Vergleich zu Grignard-Verbindungen höheren Reaktivität gewannen Lithiumorganyle immer mehr an Bedeutung. Mitte der fünfziger Jahre wendete sich das Interesse auch den mehrfach lithiierten Species zu. Hierbei standen 1,n-Dilithioalkane ($n = 1 - 5$) im Vordergrund. Fast alle Glieder dieser

homologen Reihe konnten synthetisiert werden²⁹⁻³⁴. Lediglich die Darstellung von 1,2-Dilithioalkanen scheiterte bisher. Lithiumorganische Verbindungen sind nur in Ausnahmefällen monomer. Die Bestimmung des Aggregationsgrades ist deshalb bei Lithiumorganylen ein wichtiges Problem. Die mittlerweile wichtigste Methode zur Untersuchung des Aggregationsgrades ist die NMR-Spektroskopie geworden. Durch Bestimmung der ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstante kann man Einblicke in den Aggregationsgrad von Lithiumorganylen erhalten. Dabei gibt einerseits die Multiplizität des Resonanzsignals des carbanionischen Kohlenstoffs und andererseits die Größe der Kopplungskonstante Auskunft über den Aggregationsgrad der entsprechenden Species in Lösung¹³. Über Stabilität und Aggregationsgrad von 1- und 1,2-Cyclopropenyl-Anionen gibt es bisher wenig bzw. keine Untersuchungen oder Hinweise in der Literatur. 1 und 2 sind instabil. 1 reagiert in flüssigem Ammoniak zu 19, 20 und schließlich zu 21⁶. Die Bildungsgeschwindigkeiten von 19, 20 und 21 waren dabei von der Art des Alkali-Gegenions abhängig.



19

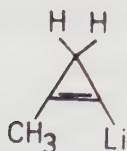


20

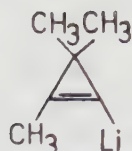


21

Von 22 ist bekannt, daß es im Kühlschrank zumindest mehrere Monate haltbar ist und es sich somit als Lagerform des instabilen 1-Methylcyclopropens eignet³⁵. Auch 16a wird in der Literatur als bei Raumtemperatur stabil bezeichnet^{36,37}.



22



16a

3.2. Metallierungsreaktionen

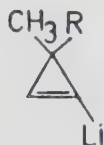
Für die Wahl der Cyclopropene, deren Vinylolithiierung näher untersucht werden sollte, war neben der leichten Zugänglichkeit und Haltbarkeit entscheidend, daß die Addition von Basen an die C-C-Doppelbindung des entsprechenden Cyclopropens auszuschließen war oder von nur geringem Umfang sein sollte. 11 und 12 erfüllten all diese Bedingungen in idealer Weise.

Cyclopropen selbst oder monosubstituierte Cyclopropene addieren nämlich sehr leicht Basen³⁹⁻⁴², ebenso wie 1,2-Dialkylcyclopropene⁴³. Sonst ist gewöhnlich eine Aktivierung durch elektronenziehende Gruppen nötig, um ein mögliches Carbanion als Zwischenstufe zu stabilisieren³⁸. Für 11 wurde die ¹³C-¹H(Vinyl)-Kopplungskonstante, die ein Maß für die Acidität des Kohlenwasserstoffs darstellt, von 221 Hz bekannt^{4,44}. Dies entspricht einem s-Charakter von fast 44 %⁴⁵. Damit sollte eine leichte Deprotonierung des Moleküls mit starken Basen gelingen. Die Reaktion von 11 oder 12 mit einem Moläquivalent Base wie LDA oder BuLi ergab selektiv das Monoanion 11a bzw. 12a. Erst mit Basenüberschuß wurde 11b bzw. 12b gebildet. Warum sich selektiv Mono- und Dianion herstellen lassen, kann man mit Hilfe der ¹³C-¹H(Vinyl)-Kopplungskonstanten verstehen. Durch Monometallierung nimmt diese bei 11a um 16 Hz ab und ist mit 205 Hz aber immer noch sehr groß. Eine Zweitmetallie-

rung sollte möglich sein, aber weniger leicht erfolgen. Die Metallierungsreaktionen verliefen glatt ohne die Bildung von Nebenprodukten. Mit Kalium-*t*-butylat (KO-*t*-Bu) in THF konnte kein Anion erhalten werden. Vermutlich reicht die Basizität des Alkoholats nicht zur Deprotonierung von 11 aus.



11/12



11a/12a



11b/12b

11, 11a, 11b:

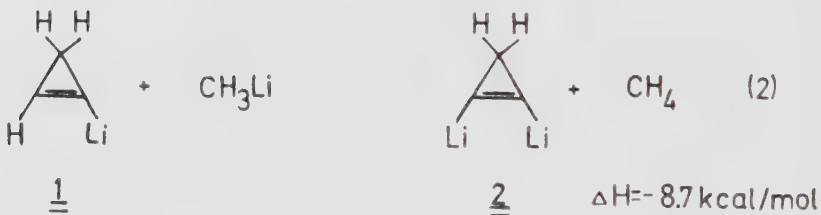
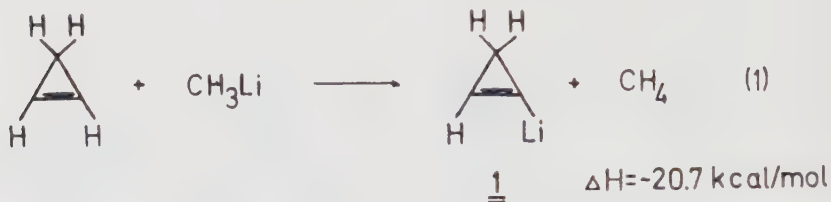
R = CH₃

12, 12a, 12b:

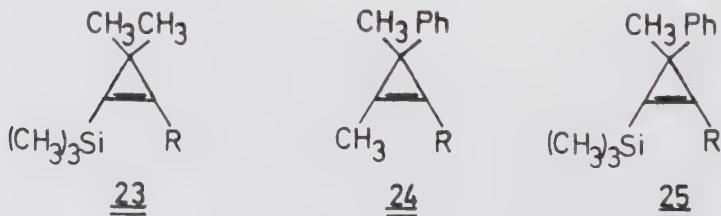
R = Ph

Schipperijn und Smael haben die Metallierung des Grundkörpers untersucht. Sie fanden, daß sich 1 bevorzugt bei der Verwendung der 1.1-fachen Menge an Natriumamid als Base bildete. Die dreifache Menge an Base führte fast quantitativ zum Dianion 2⁶. Für die Metallierung von 11 bzw. 12 war ein Überschuß von LDA oder BuLi zur vollständigen Bildung von 11b bzw. 12b nicht notwendig. Die Geschwindigkeit der Deprotonierung von 11 und 12 war sehr groß und erfolgte vermutlich spontan beim Zutropfen der Base. Neben der recht hohen, auf den großen 2s-Orbitalanteil des Vinylkohlenstoff in der C-H-Bindung beruhenden Acidität ist noch eine zweite Ursache zu berücksichtigen. Nach einer MO-Rechnung wird der Ersatz eines Protons durch Lithium am Cyclopropen durch eine Abnahme der Ringspannung erleichtert⁴⁶. Die Stabilisierung des 1-Cyclopropenyllithiums kommt durch Wechselwirkung zwischen den π -artigen Orbitalen des Kohlenstoffgerüsts und den leeren p-Orbitalen des Lithiums zustande. Diese "Resonanzenergie" vermindert als bindende Wechselwirkung die destabilisierende Spannungsernergie des Cyclopropen-Rings. V. Schleyer und Mitarbeiter¹⁴ berechneten die isodesmische Reaktionsenergie relativ zum Methyllithium für die Darstellung von 1 aus dem

Grundkörper nach Gleichung (1) mit 20.7 kcal/mol, für die Darstellung von 2 aus 1 nach Gleichung (2) mit 8.3 kcal/mol als exotherm. Die Enthalpie der isodesmischen Reaktion berücksichtigt beide oben diskutierten Effekte.



Die Metallierung der trisubstituierten Cyclopropene 16, 23, 24 und 25 (R = H) mit BuLi zu 16a, 23a, 24a und 25a (R = Li) verlief ebenso glatt ohne Bildung von Nebenprodukten. 23 bzw. 25 ließ sich leicht aus 11a bzw. 12a und Trimethylchlor-silan und 24 aus 12a und Methyljodid herstellen (Kap. 4).



Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 1- und 1,2-Cyclopropenyl-Anionen erwiesen sich mit Ausnahme von 23a als sehr beständig; eine Folgereaktion, wie sie der Grundkörper 1 eingeht⁶, konnte nicht beobachtet werden. Die Substituenten verhindern somit eine gegenseitige nucleophile Addition, sowie eine Addition der Base an die Cyclopropene oder deren Mono- und Dianionen, wie sie bei 1 und 2 mit Phenyllithium gefunden wurde⁴⁷. Ein Hinweis für eine Disproportionierung von 11a in 11 und 11b bzw. 12a in 12 und 12b konnte nicht beobachtet werden. Eine Ringöffnung des Dreirings zum isomeren 1-Propinylolithium findet ebenfalls nicht statt, obwohl dieses um 35 kcal/mol stabiler als 1 wäre¹⁶. 23a war bei Raumtemperatur nur kurzzeitig haltbar und polymerisierte. Bei Temperaturen von -20° C ist es zumindest einige Tage beständig. .

3.3. Aufnahme und Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren

Als Lösungsmittel für die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der 1-Lithiocyclopropene wurde Diethylether bzw. THF verwendet. Die Meßtemperatur für die ¹H-NMR-Spektren betrug 32° C, für die ¹³C-NMR-Spektren zwischen -80° bis 32° C. Bei einzelnen Problemstellungen wurde zusätzlich auf TMEDA und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zurückgegriffen. Als interner "Lock" für das Spektrometer diente Hexadeuteriobenzol (C₆D₆). Die Temperaturabhängigkeit der σ -Werte war, soweit untersucht, gering. Die Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum bereitete wegen der Einfachheit der Verbindungen keine Schwierigkeiten. Methylsignale in der 3-Position der Cyclopropene sind meist vom Ether-Signal überdeckt. Die Zuordnung der ¹³C-Signale der Mono- und Dianionen gelang im allgemeinen ebenso glatt. Alle Signale mit Ausnahme des Signals des lithiierten Kohlenstoffs traten mit normalen Halbwertsbreiten von 1-2 Hz auf. Das lithiumtragende α -C-Atoms erschien auf Grund der

noch nicht vollständig aufgehobenen Kopplung von ^7Li im allgemeinen etwas breiter. Dadurch war eine zweifelsfreie Zuordnung möglich. Extreme Linienverbreiterung beobachtete man bei Dianionen. Nach Aufnahme der NMR-Spektren der 1-Lithio- und 1,2-Dilithiocyclopropene wurden den Lösungen entweder Wasser oder Trimethylchlorsilan zugesetzt. Hierbei bildete sich das entsprechende Cyclopropen zurück oder es entstand sein Trimethylsilyl-Derivat, deren NMR-Spektren bekannt waren. Die erneute Aufnahme des NMR-Spektrums stellte dann sicher, daß bei der Metallierung des Cyclopropens keine unerwünschten Nebenreaktionen abgelaufen waren.

3.4. ^1H -NMR-Spektren der Anionen

Ein Vergleich der Meßergebnisse zeigte, daß die Differenzen der chemischen Verschiebung zwischen Cyclopropen und 1-Lithiocyclopropen für Substituenten in der 2- und 3-Position nicht signifikant sind. Sie liegen fast immer unter 0.1 ppm. Der Unterschied der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen zwischen Cyclopropen und 1-Lithiocyclopropen ist dagegen beträchtlich. In THF beträgt der Tieffeldshift für 11a 0.56 ppm, in Ether ist er mit 0.62 ppm sogar noch größer. Bei Zugabe von HMPT ist ein Hochfeldshift von 0.15 ppm erkennbar, d. h. mit Zunahme des Komplexierungsvermögens und der Ladungstrennung nimmt der Tieffeldshift ab und kehrt sich sogar um. Für 12a kann kein genauer Unterschied angegeben werden, da das Vinyl-Signal durch das breite Multipllett der Phenyl-Gruppe verdeckt ist. Die Verschiebung ist jedoch nicht ganz so groß (Größenordnung +0.5 ppm). Für das 1-Kalio- und 1-Natriocyclopropen 1 wird ein beträchtlicher Hochfeldshift von 0.68 ppm für das Vinyl-Proton und 1.35 ppm für die Methylen-Protonen in flüssigem Ammoniak berichtet⁶, d. h. der dort beobachtete Effekt ist mit Ausnahme von 11a in THF/HMPT genau umgekehrt. Vermutlich liegt in diesen beiden

Fällen ein solvensgetrenntes Ionenpaar vor. Das Spektrum des Dianions 11b in THF zeigt ein Singulett bei 0.86 ppm, d. h. die Methylgruppe ist im Vergleich zu 11 0.31 ppm Hochfeld-verschoben und verstärkte den bei 11a gefundenen Trend. Nach einer halben Stunde fällt ein leicht hellgelb gefärbter Niederschlag aus. Im Gegensatz dazu scheidet sich 12b ebenfalls als hellgelb gefärbter Komplex in Ether sofort aus, der deshalb nicht vermessen werden kann. Erstaunlich ist, daß sich sowohl 11a als auch 11b in Methylenchlorid lösen und bei Raumtemperatur zumindest wenige Tage halten lassen.

3.5. ¹³C-NMR-Spektren der Anionen

3.5.1. ¹³C-NMR-Spektren der Mono- und Dianionen 3,3-disub-

stituierter Cyclopropene

Vergleicht man die chemische Verschiebung, die durch die Lithiierung zustande kommt, mit denen der Edukte (Tabelle 1), so stellt man eine gleichmäßige und gleichgerichtete Wirkung auf die δ -Werte fest, nämlich einen großen Tieffeldshift

Tab.1 $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Anionen von 11 und 12 in ppm

Nr.	Solvens	$\Delta\text{C-1}$	$\Delta\text{C-2}$	$\Delta\text{C-3}$	ΔCH_3
<u>11/11a</u>	Et ₂ O	40.44	20.69	-1.79	2.91
<u>11/11a</u>	THF	42.21	19.30	-1,57	3.85
<u>11/11b</u>	Et ₂ O	56 - 69		x	2-9
<u>12/12a</u>	Et ₂ O	40.21	15.72	-2.91	1.97

x das Signal liegt unter der Lösungsmittelbande und ist deshalb nicht exakt lokalisierbar

- Hochfeldshift, + Tieffeldshift

für das α -C-Atom; für das β -ständige Vinyl-Kohlenstoffatom ist der Effekt etwa halb so groß, aber mit ca. 20 ppm trotzdem noch beträchtlich. Für das C-3 wird ein kleiner Abschirmungseffekt festgestellt. Auch auf die Methyl-Gruppe ist noch ein deutlicher Einfluß, ein Tieffeldshift von 2 - 4 ppm, zu bemerken. Bei der Phenyl-Gruppe in 3-Position gilt das gleiche, aber nur für das Kohlenstoff-Singulett und für die para-Position (Tabelle 2). Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen sind etwa gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet.

Tab. 2 Chemische Verschiebungen der Phenyl-Gruppe von 12 und 12a in ppm

Nr.	$\Delta C-1(s)$	$\Delta C-o(d)$	$\Delta C-m(d)$	$\Delta C-p(d)$
<u>12</u>	150.11	128.03	126.40	125.25
<u>12a</u>	152.81	127.67	125.85	122.58
<u>12/12a</u>	2.7	-0.36	-0.55	-2.67

Weiterhin ist ein kleiner Lösungsmiteleinfluß zu erkennen. In THF ist bei 11a das C-1-Signal um 2 ppm stärker Tieffeldverschoben als in Ether. Das gleiche gilt für die Methylgruppe mit einem Tieffeldshift von 1 ppm. Für das Signal des C-2 ist dagegen der Shift um 1.39 ppm kleiner. Bis auf 12a zeigten die lithiierten C-Atome auf Grund der noch nicht ganz aufgehobenen Kopplungen mit dem Kernspinn von 7Li deutlich verbreiterte Linien (Abb. 1 und 2). 11b fiel in Ether nicht als Komplex aus. Hier waren keine definierten Signale, sondern nur sehr breite Banden zu erkennen. Die Halbwertsbreite des C-1-Signals betrug etwa 200 Hz. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Systems 11 von der Temperatur war relativ gering.

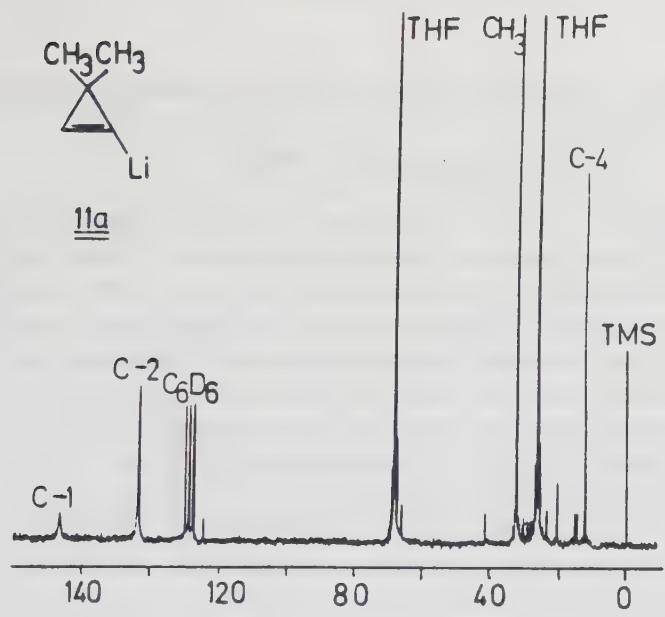


Abb. 1 11a in THF (rauschentkoppelt)

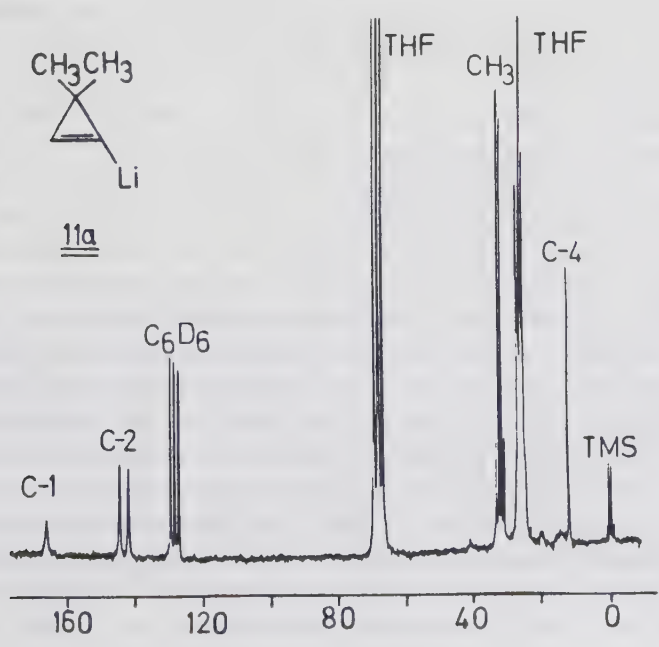


Abb. 2 11b in THF (off resonance)

3.5.2. ^{13}C -NMR-Spektren von 2,3,3-trisubstituierten Cyclopropenyllithium-Verbindungen

Tabelle 2 zeigt die Unterschiede der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum von trisubstituierten Cyclopropenen, die sich durch Lithiierung ergeben. 23 und 25 erwiesen sich als bei Raumtemperatur instabil und lieferten nicht definierte, polymere Produkte. Wegen der Instabilität dieser Anionen konnten in einigen wenigen Fällen nicht alle Signale einwandfrei zugeordnet werden. Die Messung bei -20°C lieferte zumindest für 23a ein eindeutiges Ergebnis.

Tab. 3 Unterschiede der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum trisubstituierter Cyclopropene, die sich durch die Lithiierung ergeben

Nr.	Solvens	$\Delta\text{C-1}$	$\Delta\text{C-2}$	$\Delta\text{C-3}$	ΔCH_3	$\Delta\text{Subst. C-2}$
<u>16/16a</u>	Et_2O	36.53	13.09	-	2.39	4.09
<u>23/23a</u>	THF	51.03	6.75	-	3.91	1.21
<u>24/24a</u>	$\text{CDCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$	34.32	12.33	-	1.72	2.63
<u>25/25a</u>	$\text{CDCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$	38.98	-	-	2.46	0.21

Bis auf das C-1-Signal von 23a sind die Änderungen der chemischen Verschiebung nicht ganz so stark ausgeprägt wie bei den Anionen der 3,3-disubstituierten Cyclopropene. Die Ursache des "Rekordwertes" von 51 ppm Tieffeldshift 23/23a ist nicht ganz klar. Auffällig ist auch, daß bei den in 2-Position methylsubstituierten Cyclopropenen der Tieffeldshift für das C-2-Signal ca. doppelt so groß wie bei 23a, aber nur halb so groß wie bei den in 2-Position unsubstituierten Cyclopropenen ist. Die Methyl-Gruppen und Substituenten in der 2-Position zeigen alle einen geringen Tieffeldshift. Gibt man TMEDA als Komplexbildungsreagens bei tiefer Tempe-

ratur zur Lösung von 23a oder 25a, so ergibt sich eine deutliche Stabilisierung und das Anion ist bei Raumtemperatur einige Stunden haltbar.

Vergleicht man die gefundenen ^{13}C - δ -Werte der Cyclopropene mit denen eines offenkettigen Olefins, z. B. 1-Lithioprop-1-en, so stellt man fest, daß der Tieffeldshift bei den Cyclopropenen für das C-1- und C-2-Signal jeweils um mindestens 12 ppm noch deutlicher ausfällt⁴⁸. Weil Cyclopropene in mancher Hinsicht mehr Acetylenen als Olefinen ähnlich sind, ist auch ein Vergleich mit einem Alkin, z. B. t-Butylacetylen angebracht. Auch hier ist bei den Cyclopropenen der Tieffeldshift für das C-1- und C-2-Signal um fast 10 ppm größer⁴⁹. Die Dreiringstruktur bewirkt offensichtlich eine Abschirmung.

Zum Einfluß der Ladungsdichte auf die chemische Verschiebung finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten. Spieseke und Schneider⁵⁰ entdeckten für die Verbindungen C_7H_7^+ , C_6H_6 , C_5H_5^- und $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ eine lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung und der Ladungsdichte der π -Elektronen. So bewirkt eine Erhöhung der Ladungsdichte um 1 e^- einen Hochfeldshift von 160 ppm. Auch bei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen scheint eine ähnliche Beziehung zwischen Verschiebung und Ladungsdichte zu bestehen⁵¹. Wenn man annimmt, daß die Variation der chemischen Verschiebung, verursacht durch die Lithiierung, auf Veränderungen der Ladungsdichte beruht, wie kann man dann erklären, daß es bei den vermessenen Cyclopropenen zu einem Tieffeldshift kommt? Da Lithium ein starker σ -Donor und ein π -Akzeptor ist, kommt es einerseits zu einer Zunahme der σ -Elektronendichte am deprotonierten Kohlenstoffatom, andererseits zu einer Abnahme der π -Elektronendichte. Der dabei erwartete Anteil der chemischen Verschiebung übertrifft den Wert der diamagnetischen Abschirmung, die aus der erhöhten Elektronendichte resultiert, bei weitem, was zu den beobachteten Tieffeldverschiebungen im ^{13}C -Spektrum führt¹³. Das glei-

che Verhalten wurde für Vinylolithium, Phenylacetylenyllithium¹³ und t-Butylacetylenyllithium⁴⁹ beobachtet.

3.6. Aggregationsgrad von Mono- und Dilithiocyclopropenen

in Lösung

Einblicke in Bindungsverhältnisse und Aggregationsgrade metallorganischer Verbindungen lassen sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gewinnen. Drei verschiedene Meßgrößen- chemische Verschiebung, Relaxationszeiten und Spin-Spin- kopplungen- wurden bisher dazu herangezogen. Durch Bestimmung der chemischen Verschiebung im ^1H -, ^{13}C - und $^{6,7}\text{Li}$ - NMR-Spektren untersuchte man in erster Linie die Natur der Kohlenstoff-Lithium-Bindung. Die Frage nach Kontakt- oder Solvens-getrennten Ionenpaaren stand dabei im Vordergrund⁵²⁻⁵⁷. Verschiebungen wurden aber auch von Brown zur Aufklärung von Strukturen in Lösung benutzt. Erkenntnisse an gemischten Aggregaten führten zu seiner "Local Environment-Hypothesis"^{5,58,59}. Durch Messung von Relaxationszeiten versuchten Fraenkel⁶⁰, Jackman⁶¹ und Hartwell⁶² Informationen über Aggregationsgrade zu erhalten. Halbhöhenbreiten der NMR-Signale hängen maßgeblich von der jeweiligen Relaxationszeit ab. So wurden für tetramere Aggregate besonders schmale ^7Li -Signale gefunden. Kleine Quadrupolkopplungskonstanten, die zu vergleichsweise langen Relaxationszeiten führen, wurden dafür verantwortlich gemacht⁶². Jackmans Ansatz basiert auf der reziproken Abhängigkeit der für ^{13}C -Kerne wichtigen Dipol-Dipol-Relaxationszeit von der sogenannten Korrelationszeit τ_c , die ein Maß für die Beweglichkeit der Moleküle in Lösung ist. Größere Aggregate sind weniger beweglich und besitzen damit größere Korrelationszeiten, was zu breiteren Banden führt. So leitet Jackman aus seinen Messungen für Lithioisobutyrophenon eine tetramere Struktur her. Beide Methoden zur Struktur-

aufklärung in Lösung stehen aber mittlerweile vollkommen hinter derjenigen zurück, die sich auf Messung von Spin-Spin-Kopplungen gründet. Die ersten ^{13}C - ^7Li -Kopplungen im Li-NMR wurden in der Pionierarbeiten von McKiefer und Waak beschrieben^{63,64}. Die untersuchten Species waren Methyllithium und Butyllithium in Cyclohexan. Nach 10 Jahren eher mäßigen Interesses an dieser Methode bestimmten besonders die Arbeitskreise um Fraenkel^{49,60,65} und Seebach^{13,66-68} unter Verwendung von ^6Li eine ganze Palette von Strukturen lithiumorganischer Verbindungen in Lösung. Die Vorteile dieses Isotops liegen darin, daß erstens wegen des kleineren Quadrupolmoments der Quadrupolmechanismus keinen Beitrag zur totalen Relaxationszeit leistet, wodurch die Chancen steigen, Kopplungen von ^6Li mit ^{13}C zu erhalten, und zweitens durch den kleineren Kernspin ($I = 1$) Multiplizitäten geringerer Ordnung erwarten läßt. Eine Markierung des α -C-Atoms durch ^{13}C ist im allgemeinen nur dann nötig, wenn dynamische Hexamere zu erwarten sind⁶⁶, da solche Hexamere ein 13-Liniensystem ergäben. "Dynamisch" heißt in diesem Zusammenhang, eine Fluktuation von Aggregatsteilen ist schnell bezüglich der Dauer, die die NMR-Messung des Aggregats beansprucht. Bei diesen Systemen wären enorme Akkumulationszeiten nötig, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis für die kleinste Multiplet-Linie zu erzielen. Eine weitere Ausnahme bildet die Überlagerung von Multipletts ähnlicher Aggregate. Zur Beobachtung aufgelöster Feinstrukturen ist ein Ausfrieren dynamischer Austauschprozesse der Aggregate notwendig.

3.7. ^{13}C - ^6Li -Kopplungen von Cyclopropenyllithium

Bereits bei den ^{13}C -Spektren der Mono- und Dilithiocyclopropene mit natürlicher Isotopenverteilung war eine Verbreiterung der ^{13}C -Signale aufgefallen, an denen das Li-Atom hing. Diese Tatsache läßt sich zur Identifikation

der Metallierungsposition heranziehen. Hervorgerufen wird dieser Effekt vermutlich durch dynamische Prozesse, die bei 32°C Spektrometertemperatur noch nicht schnell ablaufen, um eine ^{13}C - ^7Li -Kopplung ganz zu unterdrücken. Das Dianion 11b, das nicht als unlöslicher Komplex ausfiel, zeigte eine Linienbreite von 13 ppm. Es liegt nahe, als Ursache hierfür eine starke Vernetzung der Anionen untereinander anzunehmen. Das Auftreten vieler sehr ähnlicher Aggregate würde zu breiteren Signalen führen. Andererseits kann man für die Befunde aber auch im Koaleszenzbereich befindliche dynamische Prozesse und Spin-Spin-Kopplungen verantwortlich machen. Intramolekulare Austauschprozesse sind temperatur-, intermolekulare auch konzentrationsabhängig. Durch Variation der Meßlösungskonzentration und der Meßtemperatur sollte eine Entscheidung zwischen beiden denkbaren Ursachen möglich sein. Senkte man die Meßtemperatur von 11b um 103°C , ergab sich keine signifikante Änderung der Linienbreite. Deshalb kann man ausschließen, daß dynamischen Prozessen eine entscheidende Bedeutung zufällt. Wie aus Messungen der Monoanionen ersichtlich war, nimmt die Kopplung zwischen ^{13}C und ^6Li bereits in β -Stellung auf praktisch 0 ab. Selbst wenn man Dilithio-Verbindungen eine Besonderheit zuschreibt, lassen sich solche Linienbreiten mit Spin-Spin-Kopplungen nicht erklären. Demzufolge kann man annehmen, daß 11b in vielen Aggregaten verschiedener Größe vorliegen. Jeder Aggregationsgrad bewirkt eine geringfügig andere chemische Verschiebung. Ihrer statistischen Verteilung entsprechend resultieren breite Signale. 11a durch Bu^6Li erzeugt, ließ bei -52°C schon eine deutliche Feinstruktur beobachten. Zusätzlich war noch ein zweites Signal im Olefin-Bereich zu erkennen, jedoch mit noch nicht aufgelöster Feinstruktur. Bei tieferen Temperaturen nahm die Intensität des zweiten Signals zu. Eine vollständige Auflösung konnte auch bei -74°C nicht erreicht werden. Bei Verwendung eines leistungsfähigeren

Spektrometers war deutlich zu erkennen, daß es sich um einen Peak handelt, der aus zwei Signalen besteht (Abb. 3).

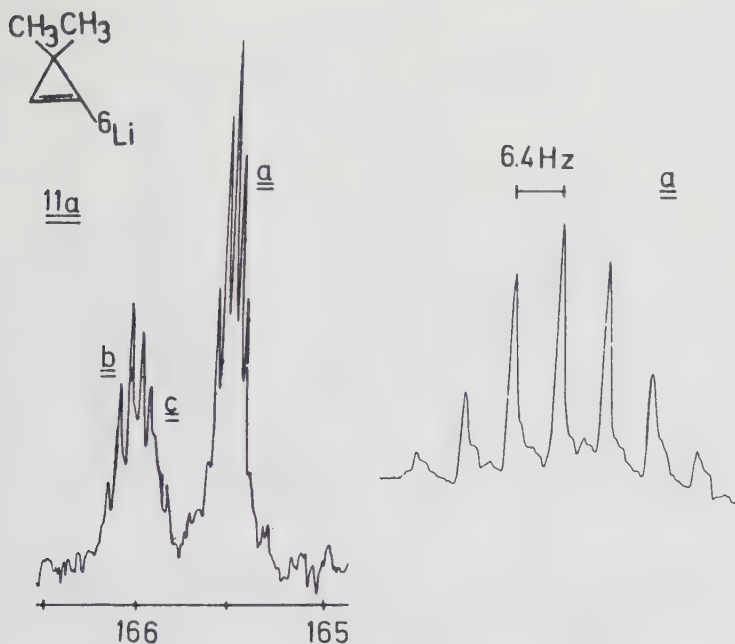


Abb. 3 11a in THF bei 50.298 MHz; Aufspaltung des C-1-Signals durch Kopplung zwischen ^{13}C natürlicher Häufigkeit und ^6Li bei -74°C . Skala in ppm.

Dies konnte auch durch Aufnahmen von ^6Li -Tieftemperatur-NMR-Spektren bestätigt werden. Bei Raumtemperatur war im ^6Li -Spektrum von 11a lediglich ein Signal bei -1.62 ppm zu erkennen, bei -50°C waren dagegen zwei Peaks im Flächenverhältnis 8.6 : 1.8 zu beobachten, bei -60°C gar drei Signale im Verhältnis 9 : 2.2 : 2.4. Bei -70°C betrug das Signalintensitätsverhältnis 5.9 : 1.6 : 2.4 (Abb. 4). Die

chemische Verschiebung des ^6Li -Signals war geringfügig temperaturabhängig.

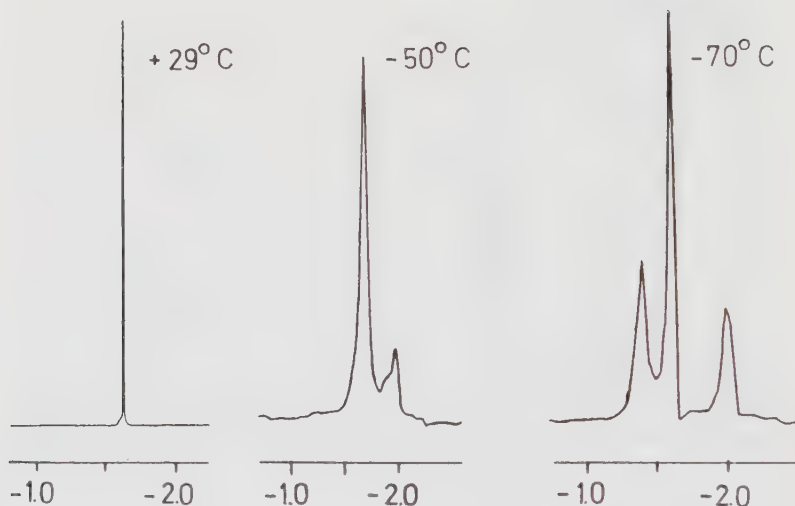


Abb. 4 ^6Li -NMR-Spektrum von 11a in THF bei verschiedenen Temperaturen. Skala in ppm (weitere Details siehe experimentellen Teil).

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum von 11a, bei 100.578 MHz aufgenommen, zeigte das in Abb. 5 wiedergegebene Muster.

Die intensivste Signalgruppe, das Septett a bei $\delta = 165.56$ ppm, weist eine Kopplungskonstante von 6.4 Hz auf. Das zweitintensivste Signal b bei $\delta = 167.28$ ppm ist ein Quintett mit Kopplungskonstante von 9 Hz. Beim dritten Peak c, $\delta = 166.95$ ppm, war wegen geringer Intensität keine befriedigende Auflösung zu erreichen. Vermutlich handelt es sich um ein Septett mit einer Kopplungskonstante von 6.1 Hz (Abb. 5).

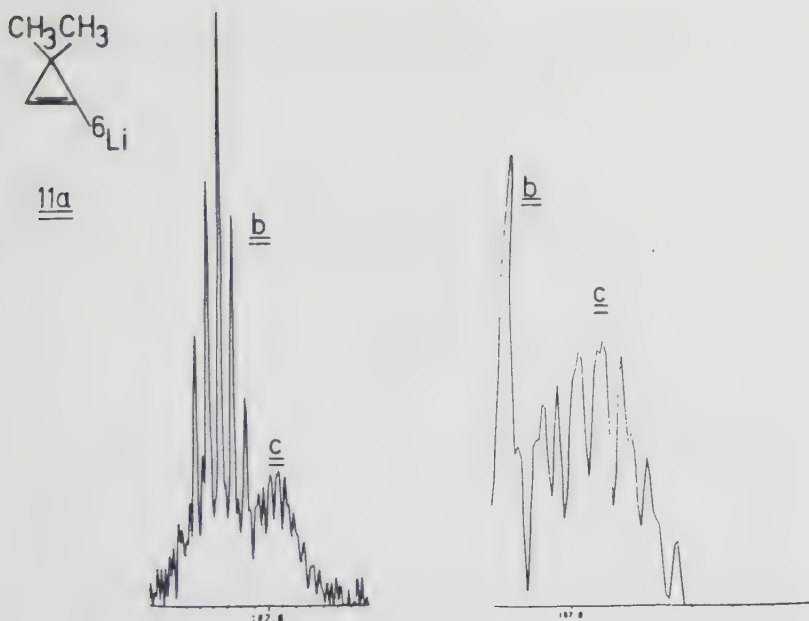


Abb. 5 **11a** in THF bei 100.578 MHz; Aufspaltung des C-1-Signals durch Kopplung zwischen ^{13}C natürlicher Häufigkeit und ^6Li bei -74°C . Skala in ppm.

Welche strukturellen Aussagen läßt nun dieses Resultat zu? Der Hauptkomponenten a von **11a**, deren C-1 im ^{13}C -Spektrum das Septett bei $\delta = 165.56$ ppm hervorruft, kommt mit einiger Sicherheit eine tetramere Struktur zu (siehe Abb. 6). Die vier Lithiumatome befinden sich an den Ecken eines Tetraeders, die vier C-1-Atome jeweils oberhalb der Tetraederflächen symmetrisch zu jeweils drei Lithiumatomen, an die das entsprechende C-1 gebunden ist und mit denen Kernspin-Kopplungen wirksam werden und die im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem Septett führen⁶⁷. Auch die Größe der $J(^{13}\text{C}-^6\text{Li})$ ist mit 6.4 Hz im Einklang mit diesem Bild. Die Kopplung

zum vierten Lithiumatom ist wegen des großen Abstands nicht mehr nachweisbar.

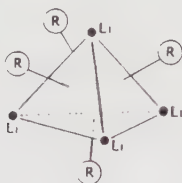
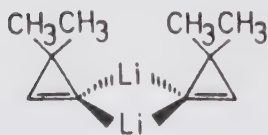
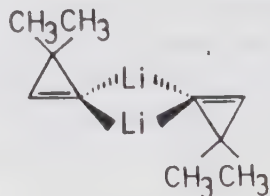


Abb. 6 Struktur der Hauptkomponente von 11a in THF

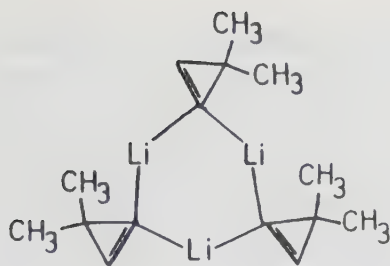
Ein an ^6Li gebundenes ^{13}C -Atom erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum als Quintett, wenn der Organolithiumverbindung eine Struktur zukommt, in der zwei ^6Li -Atome an einem Kohlenstoff haften. Am einfachsten und am häufigsten geben sich dimere Strukturen durch dieses Aufspaltungsmuster zu erkennen. Im vorliegenden Fall sind zwei Dimere, nämlich 11a/a und 11a/b möglich. Nicht ausgeschlossen sind neben den Dimeren auch Trimere wie 11a/c, und Cyclotetramere oder allgemein Cyclooligomere. Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten gestattet die ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht.



11a/a



11a/b



11a/c

Die nur mäßige Auflösung des dritten Signals bei $\sigma = 165.95$ ppm erschwert eine Interpretation erheblich. Läge in der Tat ein Septett vor, wofür auch die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-^6\text{Li}) = 6.1$ Hz spricht, ließe sich diese Beobachtung neben dem bereits vergebenen Tetraeder (Abb. 6) nur noch mit einem statischen Oktaeder als Struktur des dritten Teilchens deuten. Auch im statischen Oktaeder, der von den Lithiumatomen eines Hexameren gebildet würde, kämen die C-1-Atome oberhalb der Oktaederflächen zu liegen, wobei wieder jedes C-1-Atom gleichzeitig an drei Lithiumatome gebunden wäre. Gegen diese Interpretation spricht aber, daß statische Oktaeder in Lösung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit Hilfe der Kohlenstoff-Lithium-Kopplung noch nicht nachgewiesen wurden¹³.

Bei Zugabe eines geringen Überschusses an HMPT zeigte das ^{13}C -NMR-Spektrum von 11a nur noch ein Resonanzsignal für das lithiierte C-Atom bei 174.24 ppm, d. h. das Aggregationsgemisch von 11a/a, 11a/b und 11a/c wurde vollständig aufgelöst. Im Vergleich zur chemischen Verschiebung des Tetramers von 11a ergibt sich für das neue Signal des C-1 ein Tieffeldshift von 8.7 ppm, für das von C-2 jedoch ein Hochfeldshift von -12.45 ppm, für die Methylgruppe ebenfalls

ein Hochfeldshift von 2.2 ppm im Vergleich zu 11a. Das C-1-Signal erschien sehr scharf ohne Feinstruktur. Vermutlich sind Austauschprozesse des ^6Li zum ^{13}C wieder sehr rasch; 11a könnte auch als Solvens-getrenntes Ionenpaar vorliegen. Abb. 7 zeigt das C-1 eines zweiten Modells, nämlich 23a, das wir ebenfalls näher durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht haben. Man erkennt deutlich ein Quintett mit der Intensitätsverteilung von ca. 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

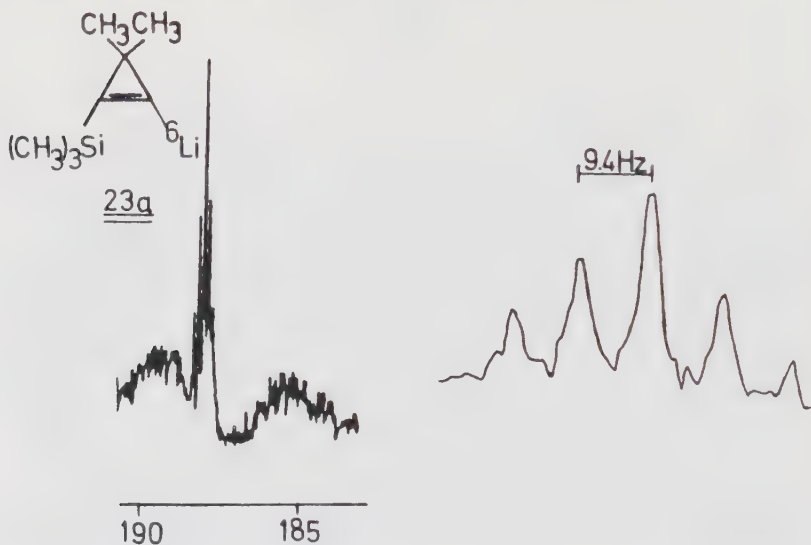


Abb. 7 23a in THF; Aufspaltung des C-1-Signals durch Kopplung zwischen ^{13}C natürlicher Häufigkeit und ^6Li bei -75.2°C . Skala in ppm.

Intermolekulare Austauschprozesse waren bei einer Temperatur von -66°C noch wirksam. Die Kopplungskonstante beträgt 9.4 Hz. Daraus läßt sich ebenfalls ein Dimer als Struktur herleiten.

4. Funktionalisierung von Cyclopropenyl-Anionen

Da sich Cyclopropene leicht in 1- und 2-Position metallieren lassen, sollte die Umwandlung dieser Anionen zu spezifisch substituierten Cyclopropenen eine große synthetische Anwendungsbreite besitzen. Erstaunlicherweise gibt es nur eine systematische Untersuchung an den beiden Anionen des Grundkörpers, und zwar deren Reaktionen mit Alkylhalogeniden^{6,7}, Oxiranen und Ketonen⁸. Die entstehenden Produkte sind bei Raumtemperatur instabil. Eine Reihe einzelner Autoren nutzte die relativ stabilen Lithium-Derivate 1,3,3-trisubstituierter Cyclopropene, meist methylsubstituiert^{38,69-76}, und 1,3-Dimethylcyclopropen⁷¹ zur Funktionalisierung aus. Auch 11 war schon einmal Gegenstand einer Untersuchung, wobei jedoch nur das Monoanion 11a von Interesse schien⁷⁷. Als Elektrophile dienten Kohlendioxid^{38,69,74,75}, Allylbromid⁶⁹, Trimethylchlorsilan^{69,72}, Trimethylchlorgerman⁷², Deuteriumoxid⁷¹, Aldehyde^{38,75,77}, Cyclopropenyl-Kationen⁷³, Methyliodid^{38,74,75}, Dimethyldichlorsilan⁷⁶, t-Butylhypochlorit und Lithiumacetat³⁸. Somit erscheint eine Metallierung eines 1,3,3-trimethylsubstituierten Cyclopropens und anschließende Funktionalisierung eine ausreichend gesicherte Methode zur Darstellung tetrasubstituierter Cyclopropene zu sein. Ein in 1- und 2-Position unsubstituierter Dreiring wurde mit Ausnahme des Grundkörpers noch nicht untersucht. Eine Ausweitung der verwendeten Elektrophilen erschien wünschenswert, wobei besonders die Einführung von elektronegativen Substituenten wie z. B. Halogene oder andere elektronenziehende Gruppen die bisherigen Cyclopropen-Synthesen erheblich bereichern würde.

4.1. Funktionalisierung von 1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen 11a

Die Darstellung von 11a erfolgte im allgemeinen mit BuLi in Et₂O bei Temperaturen von ungefähr -40° bis -50° C.

Anschließend wurde das Elektrophil zugetropft und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht. Tab. 4 zeigt die aus 11a dargestellten Cyclopropene.



- 23: R = (CH₃)₃Si 29: R = C₆H₅S
26: R = Cl 30: R = ((CH₃)₂CH)₂C(OH)
27: R = Br 31: R = (3,3-Dimethylcyclopropenyl)(CH₃)₂Si
28: R = CH₂=CH-CH₂ 32: R = (3,3-Dimethylcyclopropenyl)CO

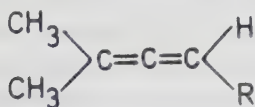
Tab. 4 1,3,3-trisubstituierte Cyclopropene aus 11a dargestellt

Elektrophil	Solvens	Produkt	Ausbeute
(CH ₃) ₃ SiCl	Et ₂ O	<u>23</u>	85 %
TosCl	Et ₂ O	<u>26</u>	40 % 1)
TosBr	Et ₂ O	<u>27</u>	33 % 1)
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	Et ₂ O/THF	<u>28</u>	42 % 2)
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	Et ₂ O	<u>28</u>	-
(C ₆ H ₅) ₂ S ₂	Et ₂ O	(<u>29</u>) <u>33</u>	(-) 54 % 3)
((CH ₃) ₂ CH) ₂ CO	THF	<u>30</u>	63 %
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	Et ₂ O	<u>31</u>	84 %
COCl ₂	Et ₂ O	(<u>32</u>) <u>34</u>	(-) 11 % (4)
TosF	Et ₂ O	-	-
CSCl ₂	Et ₂ O	-	-

- 1) das Produkt ist leicht flüchtig, thermolabil und destillativ nicht rein zu erhalten. Die Verluste durch mehrmaliges Umkondensieren sind groß; aus dem abgezogenen Lösungsmittel kann noch eine weitere Fraktion isoliert werden.

Fortsetzung Tab. 4

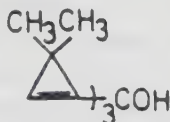
- 2) das Produkt ist leicht flüchtig und destillativ nicht rein zu erhalten. Aus dem abgezogenen Lösungsmittel kann noch eine weitere Fraktion erhalten werden.
- 3) 29 konnte bei Raumtemperatur nicht isoliert werden, da es quantitativ umlagerte (Siehe Kap. 4.1.1.).
- 4) Das Primärprodukt 32 konnte nicht isoliert werden (siehe Kap. 4.4.).



33

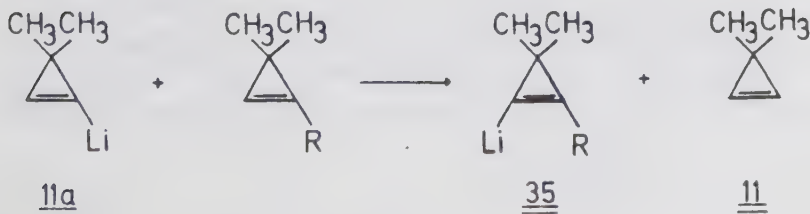
33a: R = C₆H₅S

33b: R = Br



34

Wie Tab. 4 zeigt, gelangen nicht alle Reaktionen. Dort, wo kein Produkt isoliert werden konnte, hatte sich polymeres Material gebildet. Die Reaktionen waren zum Teil stark lösungsmittelabhängig; in THF ist die Reaktivität bedeutend höher. Die geringen Ausbeuten in einigen Fällen kann man vielleicht damit erklären, daß bei Verbindungen, die durch Einführung eines Substituenten eine starke Zunahme der Acidität erfahren, eine Ummetallierung eintreten könnte. Das entstehende Anion 35 kann instabil sein und polymerisiert, bevor eine Folgereaktion eintritt, die zu einem stabilen Produkt führt. Das sich dabei zurückbildende 11 wäre auf Grund seiner Flüchtigkeit (Siedepunkt 14.5°C) bei der Aufarbeitung kaum identifizierbar.



11a

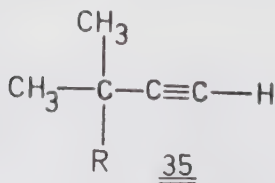
35

11

4.1.1. Thermische Stabilität von 1-R-3,3-Dimethylcyclopro-

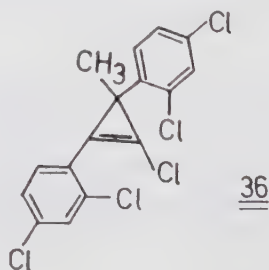
penen

Alle denkbaren methylsubstituierten Cyclopropene sind bekannt und in Bezug auf ihre thermische Stabilität untersucht worden. Es erwiesen sich die Cyclopropene als bei Raumtemperatur instabil, die in der 3-Position keinen^{78,79} oder nur einen Substituenten trugen^{22,38}. Die Instabilität wird der Anwesenheit eines Protons am C-3-Atom zugeschrieben, das an Dimerisations- und Polymerisationsreaktionen teilnimmt^{80,81}. 11 zeigte sich als eine sehr stabile Verbindung, die nicht einmal beim mehrtägigem Erhitzen auf 100° C polymerisierte³⁸. So sind von den aus 11a dargestellten Cyclopropenen primär stabile Verbindungen zu erwarten. Bis auf 26, 27 und 29 erwiesen sich alle isolierten Cyclopropenderivate als bei Raumtemperatur stabil. 29 lagerte schon oberhalb etwa 0° C zu 33 um. Bei 26 und 27 erfolgte die Umlagerung zu 35 bei Raumtemperatur langsam; bei -78° C sind beide Substanzen zumindest mehrere Wochen haltbar. Trotz der Disubstitution in der 3-Position ist die Stabilität von 26 und 27 im Lichte der Literaturbefunde nicht zu erwarten. Fast alle bisher beschriebenen 1-Halocyclopropene⁸²⁻⁸⁵ und 1,2-Dihalocyclopropene^{86,87} sind instabil und polymerisieren oder explodieren⁸⁸. Eine Ausnahme bildet 36. Die zu 36 analogen Verbindungen mit unsubstituierten oder monochlorierten Phenyl-Resten (p, p oder o, p) zersetzen sich schon meist unterhalb Raumtemperatur⁸⁹.



35a: R = Cl

35b: R = Br



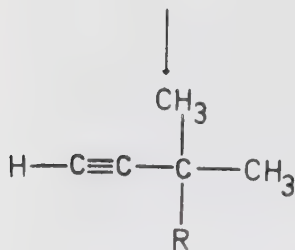
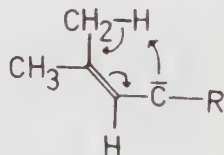
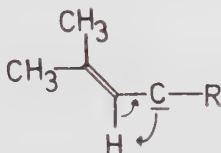
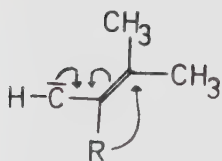
In einigen Fällen wurden 1-Halocyclopropene als reaktive Zwischenstufen postuliert^{90,91} und zum Teil spektroskopisch bei tiefer Temperatur nachgewiesen⁹¹. Auch 26 ist in zwei Arbeiten als reaktive Zwischenstufe angenommen worden^{92,93}. 27 wurde vor kurzem als eine bei -78° C in 35b umlagernde Verbindung bezeichnet⁸⁴. Inwieweit bei diesen Isomerisierungen Spurenkatalyse von Bedeutung ist, läßt sich zur Zeit nicht sagen. Offenbar sind im allgemeinen Cyclopropene, die in der 1-Position einen elektronenziehenden Rest besitzen, instabil^{35,85,94}. Sie polymerisieren, es sei denn, das durch Ringöffnung entstehende Carben kann sich durch Wanderung eines Substituenten so umlagern, daß eine stabile Verbindung entsteht (z. B. 29 zu 33a).

27 isomerisiert bei Raumtemperatur und nicht wie in der Literatur⁸⁴ angegeben bei -78° C zu 35b. Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist bei 26 erheblich langsamer (3 - 4 Stunden bzw. ca. 2 Tage). Sie scheint auch von Lösungsmittel und katalytischen Effekten stark beeinflusbar zu sein. Beim Versuch 26 destillativ zu isolieren, ergab sich bei 48° C ein Gemisch aus Ether und 26. Im Destillationskolben fand sich überraschenderweise 37a. Destilliert man 26 durch ein auf 200° oder 400° C geheiztes Glasrohr, so erhält man nur 37a. 27 dagegen ergibt unter gleichen Bedingungen zwei Produkte, 37b und 33b im Verhältnis 2.5 : 1 zusammen mit etwas Polymer. 35b wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Denkbar wäre eine Umlagerung von 27 über 35b zu den gefundenen Produkten. Thermolysiert man jedoch 35b unter gleichen Bedingungen, so erhält man aus der Integration der ^1H -NMR-Signale zu ca. 10 % 33b; 90 % von 35b bleiben unverändert, d. h. das Auftreten von 33b läßt sich nicht vollständig über ein intermediär auftretendes 35b erklären. Das unterschiedliche Verhalten von 26 und 27 bei verschiedenen Temperaturen ist unverständlich. Vermutlich sind katalytische Effekte für das Auftreten der verschiedenen Produkte verantwortlich, da Isomerisierungen

bei Raumtemperatur unter ganz anderen Bedingungen erfolgen als bei der Thermolyse.



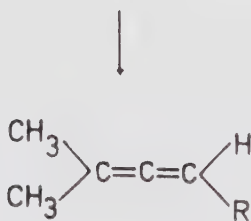
26/27



35

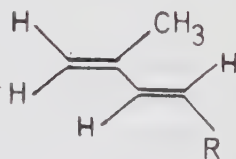
35a: R = Cl

35b: R = Br



33

33b: R = Br



37

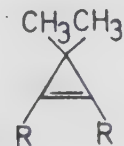
37a: R = Cl

37b: R = Br

34 bedarf einer besonderen Erläuterung. Es bildete sich in einer Ausbeute von nur 15 %. Es muß über das eigentlich erwartete Bicyclopropenylketon 32 entstanden sein, dessen Carbonyl-Gruppe aber rasch mit 11a zu 34 reagiert. Ist alles 11a verbraucht, so verbleibt neben 34 noch 32, das aber bei Raumtemperatur instabil ist und vermutlich polymerisiert.

4.2. Funktionalisierung von 1,2-Dilithio-3,3-dimethylcyclopropen (11b)

11b, mit 2 Moläquivalenten BuLi bei ca. -40° C aus 11 hergestellt, läßt sich wie Tab. 5 zeigt zur Darstellung tetra-substituierter Cyclopropene nutzen. Diese Methode wurde bisher lediglich von Schipperijn und Smael⁶⁻⁸ am Grundkörper durchgeführt und ergab bei Raumtemperatur instabile Produkte.



- 38: R = D
- 39: R = $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$
- 40: R = CH_3
- 41: R = $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2(\text{OH})$
- 42: R = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$
- 43: R = CH_3S
- 44: R = CN
- 45: R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
- 46: R = CO_2H

Tab. 5 Tetrasubstituierte Cyclopropene, aus 11b dargestellt

Elektrophil	Solvens	Produkt	Ausbeute
D ₂ O	Et ₂ O	<u>38</u>	85 % 1)
(CH ₃) ₃ Si	Et ₂ O	<u>39</u>	83 %
CH ₃	THF	<u>40</u>	50 %
(CH ₃) ₂ CH	THF	<u>41</u>	53 %
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	THF	<u>42</u>	-
(CH ₃) ₂ S ₂	THF	<u>43</u>	-
TosCN	THF	<u>44</u>	-
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	THF	<u>45</u>	- 2)
CO ₂	THF	<u>46</u>	-

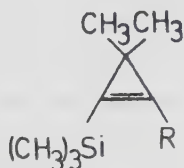
- 1) Bestimmung der Ausbeute dieser gasförmigen Verbindung erfolgte durch anschließende Cycloaddition mit Diazomethan.
- 2) Isoliert werden konnte 30 % Dibenzyl.

Bei allen Umsetzungen wurde 11b quantitativ verbraucht. Daß mit einigen Elektrophilen keine definierten Produkte, sondern nur polymeres Material erhalten wurde, mag mehrere Ursachen haben. So können z. B. zum einen auftretende Zwischenstufen eine basenkatalysierte Vinylpolymerisation veranlassen, zum anderen die Substituenten die C-C-Bindungen des Cyclopropens schwächen, so daß bei Raumtemperatur der Dreiring instabil ist.

4.3. Funktionalisierung von 1-Lithio-2-trimethylsilyl-

3,3-dimethylcyclopropen (23a)

Bei der Funktionalisierung von 11a und 11b fiel auf, daß sich die Reaktionen mit Trimethylchlorsilan in besonders hohen Ausbeuten durchführen ließen. Außerdem sind die entstehenden Verbindungen stabil. Zudem eignet sich eine Silyl-Gruppe vortrefflich als Schutzgruppe, weil sie sich leicht entfernen läßt. Wie Tab. 6 zeigt, gelingt die Synthese tetrasubstituierter Cyclopropene über 23a in brauchbaren Ausbeuten. Aus 23 läßt sich mit einem Moläquivalent BuLi leicht 23a herstellen. Das ist nicht selbstverständlich, denn normalerweise addieren sich Alkylolithium-Verbindungen an Vinyl-Silan. Das Auftreten einer Vinylolithium-Zwischenstufe konnte nur bei extremer sterischer Behinderung der Addition beobachtet werden. Daher kommt die Vinylmetallierung zur Erzeugung von Silyl-Vinylolithium-Verbindungen im allgemeinen nicht in Frage⁹⁵.

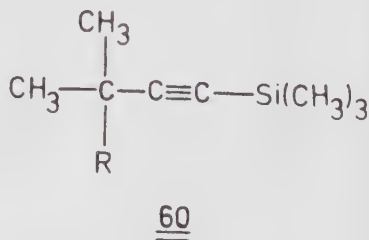
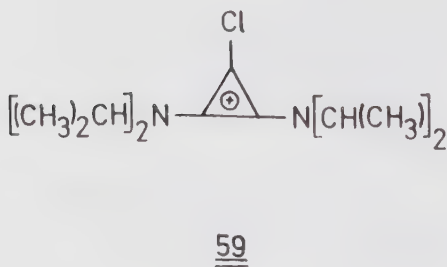


- | | |
|---|--|
| <u>39</u> : R = (CH ₃) ₃ Si | <u>53</u> : R = (2-Trimethylsilyl-3,3-dimethyl- |
| <u>47</u> : R = CH ₂ =CH-CH ₂ | cyclopropenyl)CO |
| <u>48</u> : R = Cl | <u>54</u> : R = CO ₂ H |
| <u>49</u> : R = Br | <u>55</u> : R = ((CH ₃) ₂ CH) ₂ (OH) |
| <u>50</u> : R = C ₆ H ₅ S | <u>56</u> : R = CO ₂ CH ₃ |
| <u>51</u> : R = CH ₃ | <u>57</u> : R = CN |
| <u>52</u> : R = COCl | <u>58</u> : R = 1,2-Bis-(diisopropylamino)-3- |
| | chlorcyclopropenyl |

Tab. 6 Tetrasubstituierte Cyclopropene aus 23a

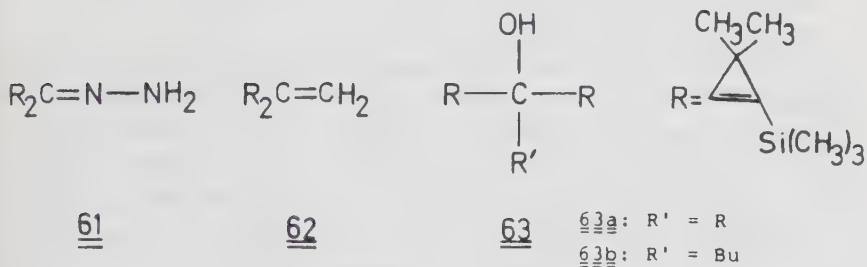
Elektrophil	Solvens	Produkt	Ausbeute
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Et_2O	<u>39</u>	86 %
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	THF	<u>47</u>	43 %
TosCl	Et_2O	<u>48</u>	53 %
TosBr	Et_2O	(<u>49</u>) <u>60a</u> (-)51 % 1)	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$	THF	<u>50</u>	56 %
CH_3I	THF	<u>51</u>	36 %
COCl_2	THF	<u>52</u>	25 %
1/2 COCl_2	Et_2O	<u>53</u>	40 %
CO_2	THF	<u>54</u>	34 %
$((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{CO}$	THF	<u>55</u>	52 %
ClCO_2CH_3	THF	<u>56</u>	-
TosCN	THF	<u>57</u>	-
<u>59</u>	Et_2O	<u>58</u>	-

1) 49 konnte nicht isoliert werden, es lagerte hauptsächlich zu 60 um.



60a: R = Br

53 verdient eine besondere Beachtung, da es als Edukt für weitere, äußerst interessante Verbindungen, z. B. 61 und 62, dienen könnte. Als erstes sei angemerkt, daß bei der Darstellung dieser Verbindung nur 53 isoliert werden konnte und kein Carbinol 63a ($R' = 1\text{-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl}$). Im Falle von 11a als Nucleophil bildete sich dagegen das Carbinol 34 als einzige isolierbare Verbindung in einer Ausbeute von 15 %. Daß 53 stabil ist, liegt an der höheren Substitution und daran, daß eine Addition von 23a an 53 sterisch gehindert ist, um 63a zu bilden. BuLi geht dagegen sehr leicht eine Additionsreaktion ein und bildet mit 60 bei 0°C 63b ($R' = \text{Bu}$).



Die Darstellung des Hydrazons 61, das als Edukt zur Darstellung eines bislang nicht beschriebenen 1-Cyclopropenyl-Diazomethans sehr geeignet wäre, mißlang. Es konnte lediglich Polymer erhalten werden. Ebenso konnte bei einer Reaktion nach Wittig mit Triphenylmethylphosphoniumbromidkein 62 erhalten werden. Enttäuschenderweise konnte bei diesen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuchen nur polymeres Material isoliert werden.

5. Diskussion der spektroskopischen Daten von Cyclopropenen

5.1. Diskussion der ^1H -NMR-Daten

Das ^1H -NMR-Spektrum des Grundkörpers wurde von Wiberg und Nist gemessen⁹⁶. Die chemischen Verschiebungen beider Protonen-Typen verdeutlichen die ungewöhnliche Bindung im Cyclopropen. Das Signal bei $\delta = 7.01$ für die Vinylprotonen ist im Vergleich zu anderen Cyclo-Olefinen um mehr als 1 ppm tieffeldverschoben. Zum Teil ist hierfür der hohe s-Charakter der C-H-Bindung verantwortlich, aber magnetische Anisotropie trägt ebenso im großen Maße zum Tieffeldshift bei. Die Methylenprotonen bei $\delta = 0.92$ sind stärker abgeschirmt als Allylpositionen in ungespannten Olefinen. Möglicherweise wird die hohe Abschirmung im Cyclopropen durch einen Ringstrom verursacht³⁸.

Für die chemischen Verschiebungen von 11 wurden δ -Werte von 7.27 (Vinyl) und 1.14 (Methyl) angegeben⁹⁷. Durch die Methylsubstitution kommt es in 11 zu einem Tieffeldshift der Vinylprotonen. Weiteres Material enthalten Tab. 7 und 8, die die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR und Änderungen zeigen, die sich durch Einführung eines Substituenten in 1- bzw. 1- und 2-Position ergeben.

Die C-1 Substitution mit einem Alkylrest ist generell mit einem Hochfeldshift von 2-H verbunden. Dieser ist beim 1-Methyl mit 0.61 ppm am größten. Trimethylsilyl-Gruppen in 1-Position haben prinzipiell den entgegengesetzten Effekt und führen zu einem beträchtlichen Tieffeldshift bis zu 0.7 ppm. Dies ist nicht außergewöhnlich. Alkyl- bzw. trimethylsilylsubstituiertes Ethylen zeigt eine ähnliche Änderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zum unsubstituierten Ethylen⁹⁸. Die Einführung eines Halogens führt zu einem Tieffeldshift der Protonen, der mit zunehmenden Molekulargewicht größer wird⁹⁸. Das dazu unterschiedliche Verhalten von 26 ist unklar. Der Einfluß des

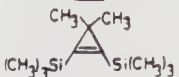
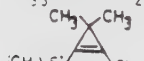
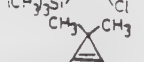
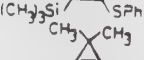
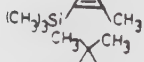
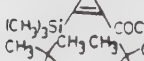
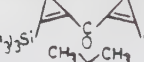
Tab. 7 Chemische Verschiebungen von 1,3,3-trisubstituierten Cyclopropenen und Unterschiede der δ -Werte im Vergleich zu 11 (in ppm)

Verbindung		δ (2-H)	δ (CH ₃)	$\Delta\delta$ (2-H)	$\Delta\delta$ (CH ₃)
<u>11</u>		7.27	1.14	-	-
<u>16</u>		6.66	1.11	-0.61	-0.03
<u>23</u>		7.80	1.09	0.53	-0.03
<u>26</u>		6.98	1.26	-0.29	0.12
<u>27</u>		7.37	1.32	0.10	0.18
<u>28</u>		6.78	1.12	-0.49	-0.02
<u>30</u>		6.98	1.18	-0.28	0.04
<u>31</u>		7.97	1.17	0.70	-0.03
<u>34</u>		7.06	1.26	-0.21	0.12

C-1-Substituenten auf die chemische Verschiebung der beiden Methylgruppen ist mit Ausnahme von 27 nicht signifikant.

Wie Tab. 8 zeigt, haben auch zwei Substituenten in 1- und 2-Position auf die chemische Verschiebung der Methylgruppe am C-3-Atom einen geringen Einfluß. Bis auf das Säurechlorid 52 und die dazugehörige Säure 54 ist die Änderung der chemischen Verschiebung stets kleiner als 0.1 ppm.

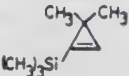
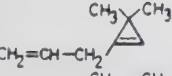
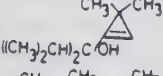
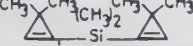
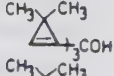
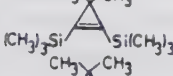
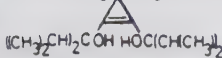
Tab. 8 Chemische Verschiebungen der Methylgruppen von 1-R-2-R'-3,3-Dimethylcyclopropenen und Unterschiede der $\delta(\text{CH}_3)$ -Werte im Vergleich zu 11 (in ppm)

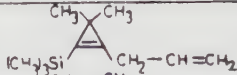
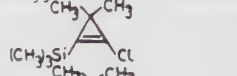
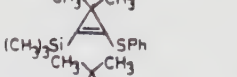
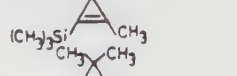
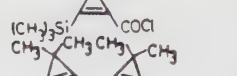
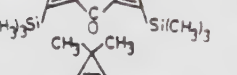
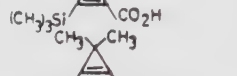
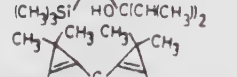
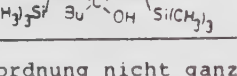
Verbindung	$\delta\text{-C-3-CH}_3$	$\Delta\delta\text{-C-3-CH}_3$
<u>11</u> 	1.14	-
<u>39</u> 	1.10	0.04
<u>40</u> 	1.20	0.06
<u>41</u> 	1.20	0.06
<u>47</u> 	1.09	-0.05
<u>48</u> 	1.09	-0.05
<u>50</u> 	1.21	0.07
<u>51</u> 	1.07	-0.07
<u>52</u> 	1.28	0.14
<u>53</u> 	1.16	0.02
<u>54</u> 	1.28	0.14
<u>55</u> 	1.17	0.03

5.2. Diskussion der ^{13}C -NMR-Daten

Cyclopropene sind gespannte Ringsysteme mit besonderen Bindungsverhältnissen. ^{13}C -NMR-Spektren sollten Aufschluß über die Auswirkungen der Ringspannung auf die magnetischen Eigenschaften dieses Ringsystems geben. ^{13}C -NMR-Daten sind auch wertvoll für das Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und spektroskopischen Eigenschaften. Tab. 9 zeigt die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Atome der dargestellten Cyclopropene.

Tab. 9 Chemische Verschiebungen dargestellter Cyclopropene im ^{13}C -NMR (δ -Werte in CDCl_3)

Verbindung	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{CH}_3)$
<u>11</u> 	125.0	125.0	17.3	29.8 ⁹⁹
<u>23</u> 	143.15	136.54	16.93	28.81
<u>26</u> 	129.36	113.74	22.72 ¹	26.41
<u>27</u> 	126.55	121.07	22.69 ¹	26.78
<u>28</u> 	143.27	133.09	18.51	27.47
<u>30</u> 	137.54	116.52	21.66	28.14
<u>31</u> 	132.18	138.22	17.66	28.77
<u>34</u> 	135.30	116.13	23.14	27.78
<u>39</u> 	148.39	148.39	18.29	28.90
<u>41</u> 	132.06	132.06	27.29	27.87

Verbindung	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{CH}_3)$
<u>47</u> 	146.84 ¹	122.16 ¹	20.17	27.53
<u>48</u> 	148.35 ¹	110.45 ¹	22.72	28.89
<u>50</u> 	120.43 ¹	133.67 ¹	27.41	26.56
<u>51</u> 	144.79 ¹	121.56 ¹	19.78	27.18
<u>52</u> 	160.42 ¹	143.21 ¹	-	27.41
<u>53</u> 	148.77 ²	146.03 ¹	26.81	26.54
<u>54</u> 	153.85	135.46	25.39	26.97
<u>55</u> 	150.75 ¹	125.55 ¹	23.41	28.23
<u>63b</u> 	150.38 ¹	123.46 ¹	25.78	27.87

1 Zuordnung nicht ganz gesichert

2 Zuordnung nicht gesichert; eventuell ist das C-1-Signal bei 161.56 ppm.

Aus Arbeiten über die verschiedenen Methyl-substituierten Cyclopropene sind die Einflüsse der Methyl-Substituenten hinreichend bekannt⁹⁹⁻¹⁰¹. Mit Ausnahme des 1-Methylcyclopropens kommt es bei allen methylsubstituierten Cyclopropenen zu einem Tieffeldshift aller Kohlenstoff-Atome im Vergleich zum Grundkörper. Bei Methylsubstitution in 1-Position kommt es zu einer Entschirmung des α - und zu einer Abschirmung des β -Kohlenstoff-Atoms. Bei Disubstitution in 1- und 2-Position werden im Vergleich zu 11 beide Kohlenstoff-Atome abgeschirmt¹⁰⁰.

Gleiches gilt für die meisten in Tab. 9 aufgeführten Verbindungen. Eine Ausnahme bildet 28, bei der auch das C-2

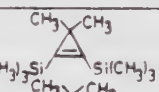
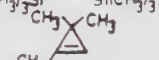
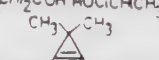
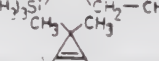
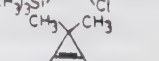
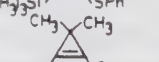
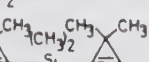
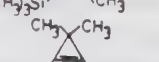
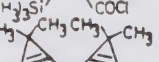
entschirmt ist, sowie $\underline{23}$ und $\underline{31}$, dem wohl eine Eigenheit der Silyl-Gruppe zu Grunde liegt. Der Tieffeldshift für das α -Kohlenstoff-Atom beträgt zwischen 10 und 18 ppm, der Hochfeldshift für das C-2 zwischen 4 und 13 ppm. $\underline{27}$ bildet eine Ausnahme. Bei dieser Verbindung sind die Effekte genau umgekehrt. Ursache ist vielleicht der Schweratom-effekt von Brom. Die Zuordnung der Singulets für C-1 und C-2 der tetrasubstituierten Cyclopropene ist schwierig und nur zu einem geringen Teil eindeutig gesichert. Eine Interpretation der spektroskopischen Daten ist deshalb mehr oder weniger spekulativ. Für den Einfluß der Silyl-Gruppe läßt sich eine eindeutige Tendenz angeben; sie führt für das C-1 als auch das C-2 zu einem Tieffeldshift, der für das β -ständige C-Atom, wie $\underline{23}$ und $\underline{31}$ zeigen, etwas größer ist. Substitution führt für das C-3-Atom im Vergleich zu $\underline{11}$ bis auf $\underline{23}$ und $\underline{31}$, wo die Werte annähernd gleich bleiben, zu einer Abschirmung, die bis zu 10 ppm betragen kann. Auf die chemische Verschiebung der Methylgruppe ist der Einfluß am geringsten wie auch zu erwarten ist. Generell ist eine Abschirmung zu erkennen, die meist um 2 bis 3 ppm beträgt. Der Einfluß des Trimethylsilylrestes auf die chemische Verschiebung der Cyclopropen-C-Atome ist im Vergleich zu Alkenyl- und Alkynyl-Verbindungen ähnlich und nicht außergewöhnlich¹⁰².

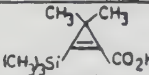
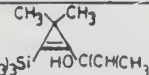
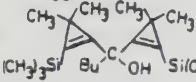
5.3. Diskussion der IR-Spektren

Im IR-Spektrum der Cyclopropene sind zwei Schwingungen von besonderen Interesse. Der erste Typ ist die Vinyl-C-H-Schwingung, die beträchtlich von denen abweichen sollte, die bei ungespannten Olefinen beobachtet wird, da der s-Charakter der C-H-Bindung größer ist. Die Untersuchung der IR- und Raman-Spektren von $\underline{11}$ und $\underline{16}$ sowie deren deuterierter Derivate zeigte, daß die Intensität der vinyllischen Streckschwingung extrem schwach ist und die Position dieser Bande verläßlich nur im intensiveren Raman-Spektrum zugeordnet

werden kann³⁸. In den Spektren der neu dargestellten Verbindungen fanden sich sehr schwache Banden zwischen 3042 cm^{-1} und 3127 cm^{-1} . Wegen der Schwierigkeiten eindeutiger Erkennung sei deshalb auf eine Diskussion verzichtet. Der zweite interessante Vibrationstyp ist die Doppelbindungsschwingung. Die Anzahl der Substituenten an dieser Bindung ist dabei der entscheidende Faktor, der die Lage der Bande bestimmt³⁸. Der Einfluß der Methylgruppe ist bereits bekannt. Ein beachtlicher Shift von mehr als 100 Wellenzahlen zu höheren Frequenzen begleitet die Einführung einer jeden Methylgruppe an die Vinyl-Position³⁸. Tab. 10 zeigt die IR-Frequenzen der dargestellten Cyclopropene.

Tab. 10 IR-Frequenzen der CC-Doppelbindungsschwingung von Cyclopropenen (in cm^{-1})

Verbindung	Bande	Verbindung	Bande
<u>11</u> 	1632 ³⁸	<u>39</u> 	1700
<u>16</u> 	1768 ³⁸	<u>40</u> 	1877 ³⁸
<u>23</u> 	1668	<u>41</u> 	1832
<u>26</u> 	1708	<u>47</u> 	1782
<u>27</u> 	1692	<u>48</u> 	1745
<u>28</u> 	1759	<u>50</u> 	1700
<u>30</u> 	1735	<u>51</u> 	1780
<u>31</u> 	1670	<u>52</u> 	1734
<u>34</u> 	1740	<u>53</u> 	1737

Verbindung	Bande	Verbindung	Bande
<u>54</u> 	1763	<u>55</u> 	1764
<u>63b</u> 	1765		

Wie aus Tab. 10 ersichtlich ist, führt eine Substitution an der Doppelbindung generell zu einer Absorption bei im Vergleich zu 11 höheren Wellenzahlen. Der Bereich ist ungewöhnlich breit gestreut. Der Ersatz eines Protons durch eine Allyl-(z. B. 28, 47) oder Alkyl-Gruppe (z. B. 30, 41), auch wenn daran noch eine funktionelle Gruppe hängt, hat wie bei der Methylsubstitution einen Shift von mehr als 100 cm^{-1} zur Folge. Sehr deutlich ist der Einfluß des Trimethylsilyls zu erkennen, der beträchtlich geringer ist als der einer Alkyl-Gruppe. Die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe hat lediglich einen Shift von 36 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen zur Folge. Eine zweite Silyl-Gruppe führt praktisch zu einer identischen Erhöhung der Frequenz von 34 cm^{-1} . Ein Vergleich mit Methyl-substituierten Cyclopropenen ist nur bedingt möglich, da nur ein kleiner Teil der entsprechenden Verbindungen bekannt ist. Bei Methylcyclopropenen erscheint die C=C-Frequenz allerdings bei höheren Wellenzahlen.

6. Cyclopropen-Carben-Umlagerungen

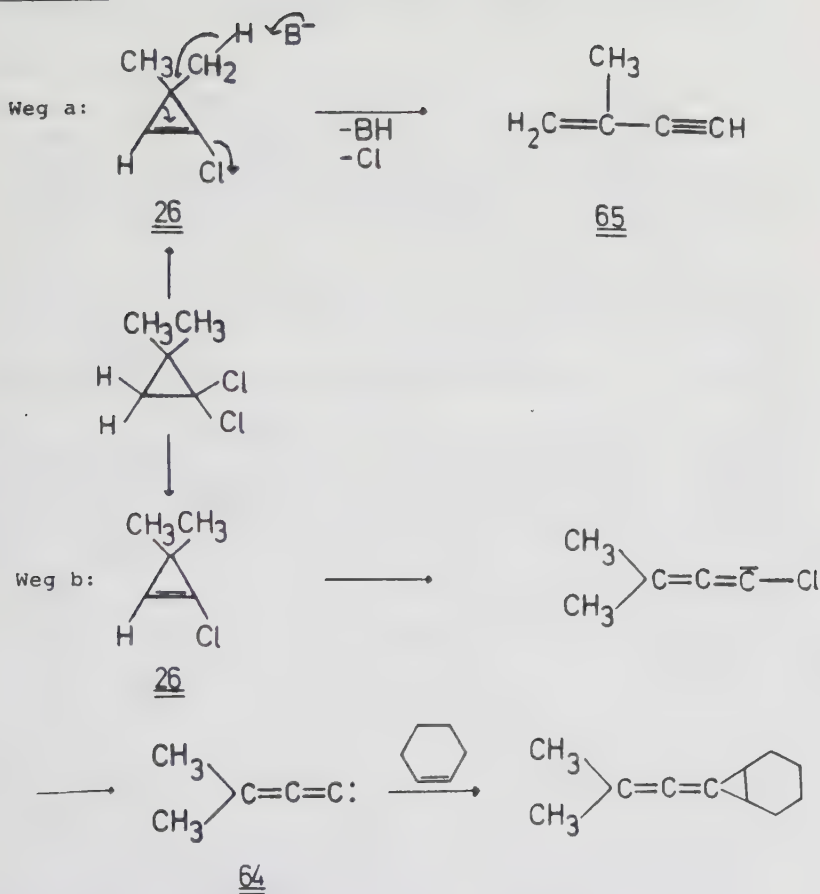
6.1. Allgemeines zur HX-Eliminierung aus 1-Halo-3,3-dimethylcyclopropenen

Stabile 1-Halocyclopropene, die in der 2-Position keinen Substituenten aufweisen, sind noch nicht bekannt. 1-Chlor-3-methylcyclopropen konnte von Neuenschwander und Schenk

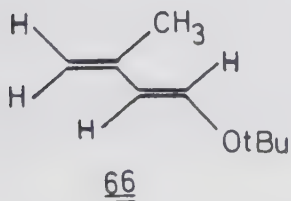
bei -50°C , in THF gelöst, erhalten werden; das Cyclopropen polymerisierte aber bei höheren Temperaturen⁸³. Breslow und Mitarbeiter konnten aus Tetrachlorcyclopropen durch Reduktion Tri-, Di- und Monochlorcyclopropene in Gemischen darstellen; sie sind aber zum Teil explosiv⁸⁸. Halogenierte Cyclopropene sind aus einem Grund sehr interessant: Was geschieht, wenn man sie mit Base behandelt? Besonders aufregend wäre die HX-Eliminierung unter Bildung des Cyclopropins 3. 26 und 27 würden sich für eine Untersuchung der HX-Abspaltung besonders eignen, da mit keiner Basenaddition an die Doppelbindung des Ausgangsprodukts zu rechnen ist. Theoretiker räumen dem Cyclopropin allerdings keine Chance der Existenz ein. Saxe und Schaefer¹⁰³ konnten zeigen, daß sich Singulett-Cyclopropin ohne Aktivierung zum Vinyliden-Carben umlagert. Dem Triplett-Cyclopropin könnte allerdings der Charakter einer Zwischenstufe zukommen.

Zu Beginn unserer Untersuchungen war erst ein Versuch bekannt, der ein Cyclopropin als Zwischenstufe ermöglicht hatte. Crombie und Mitarbeiter⁹³ konnten mittels ^{14}C -Markierung nachweisen, daß bei Zugabe von 1,1-Dichlor-2,2-dimethylcyclopropan in eine rückflußkochende Lösung von KO-t-Bu in HMPT und Cyclohexen das 3,3-Dimethylcyclopropin nicht als Zwischenstufe auftritt, sondern das Dimethylvinyliden-Carben 64 (Schema 1, Weg b). Hauptreaktion ist die Bildung von 3-Methylbutenin 65. Auf Grund unserer Erkenntnisse über die Stabilität von 26 läßt sich die Entstehung von 65 auf andere Weise plausibler erklären: 26 isomerisiert bei Temperaturen von 90°C zu 35a oder 37a, das Chlorwasserstoff eliminiert. Außerdem ist unwahrscheinlich, daß ein wenig acides Proton aus der Methylgruppe von 26 durch KO-t-Bu abgespalten werden kann. Bei einem Versuch mit 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan (9) als Edukt unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, konnten wir 25% Butadien 66 isolieren. 66 ist das Thermolyseprodukt der Addition der Base an 64. Schon bei Temperatu-

Schema 1:



ren von ca. 32°C erfolgt langsame Isomerisierung zu 66.

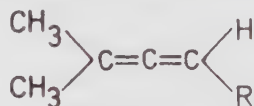


6.2. Abfangreaktionen mit Nucleophilen

Tropft man zu einer Base mit Abfänger oder zu einer Base, die zugleich als Abfänger dienen kann, 26 oder 27, so erhält man neben viel Polymer ein Produkt, das sich vom Vinyliden-Carben 64 ableitet. Tab. 11 zeigt die durchgeführten Abfangreaktionen und isolierten Produkte. Der Strukturbeweis gründet sich auf die ^1H -NMR- und IR-Spektren, die, soweit bekannt, mit denen der Literatur verglichen wurden und sich als identisch erwiesen.

Tab. 11 Durchgeführte Abfangreaktionen mit Nucleophilen

Base	Abfänger	Produkt
LDA	PhSNa	<u>33a</u>
BuLi	BuLi	<u>33b</u>
PhLi	PhLi	<u>33c</u>
KO-t-Bu	KO-t-Bu	<u>33d</u>



33

33a: R = SPh

33b: R = Bu

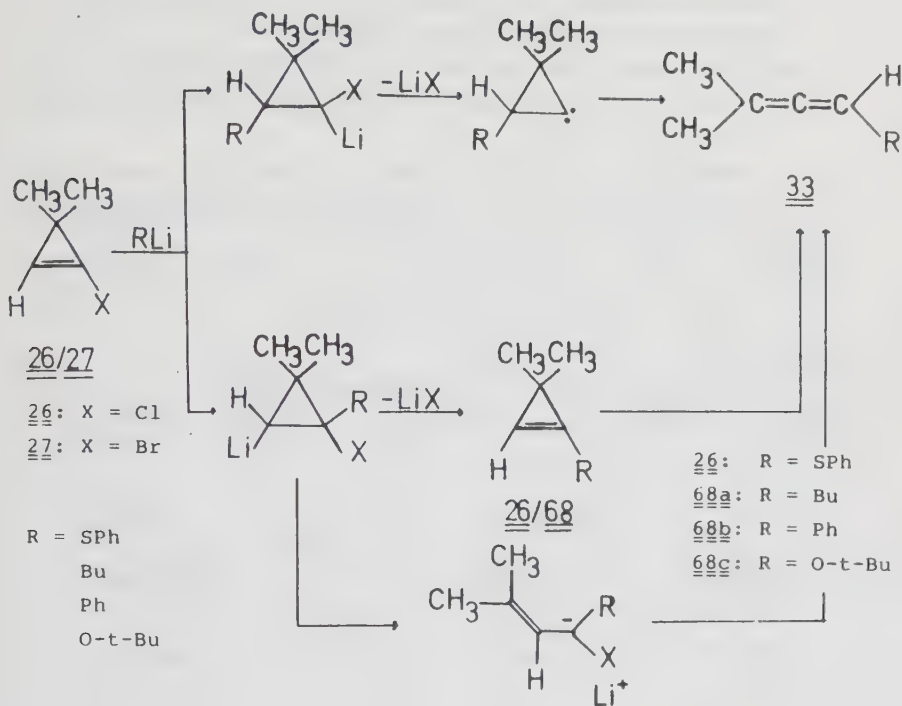
33c: R = Ph

33d: R = O-t-Bu

Die Basen wurden dabei im 2- bis 10-fachen Überschuß ohne Solvens oder mit wenig Lösungsmittel bei -78°C vorgelegt und 26 oder 27, wenig verdünnt, unter kräftigem Rühren zugetropft. Im Falle von Natrium-thiophenolat (PhSNa) als Abfänger mußte LDA als Hilfsbase verwendet werden, da PhSNa nicht in der Lage ist, 26 zu deprotonieren. Die gleichen Produkte konnten isoliert werden, indem man bei -196°C Phenyllithium (PhLi) oder BuLi vorlegte, anschließend 26 zutropfte und das Reaktionsgut langsam auftauen ließ. Für die Ehtstehung der isolierten Produkte sind prinzipiell zwei Wege denkbar:

- 1) nucleophile Addition der Base an 26 oder 27, anschließend Abspaltung von Lithiumchlorid.

Die nucleophile Addition von Basen an 26/27 kann von zwei Richtungen her erfolgen.



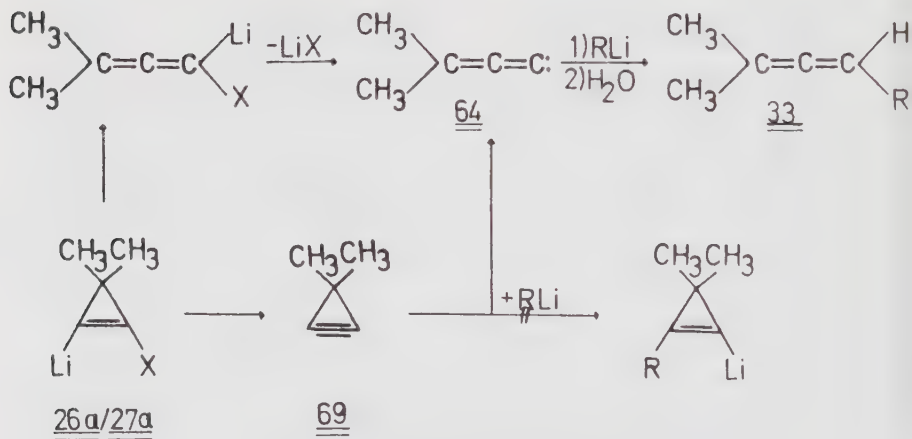
Sie ist aber aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: Addition von Basen an Cyclopropene, die keine elektronenziehenden Reste besitzen und in 3,3-Position dialkyliert sind, findet nicht statt³⁸. Dies zeigten auch die spektroskopischen Untersuchungen ganz deutlich. Es konnte auch die Existenz von 68a nicht nachgewiesen werden. 28 lagert zu 33a um (Kap. 4.1.1.), 68b polymerisiert bei Raumtemperatur¹⁰⁴. 68c ist bisher noch nicht dargestellt worden, sollte aber ebensowenig stabil sein und umlagern

oder polymerisieren. So wäre nur 68a stabil. Viel wahrscheinlicher ist, daß der andere Weg beschritten wird.

2) Metallierung mit anschließender Ringöffnung

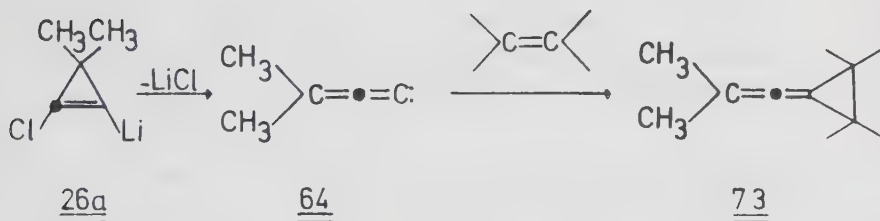
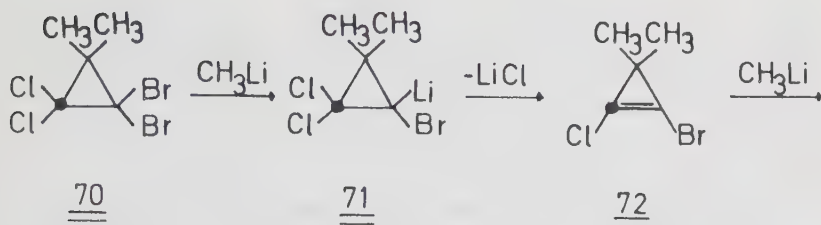
Nach Metallierung von 26 oder 27 kann 26a bzw. 27a zwei verschiedene Folgereaktionen eingehen:

- Ringöffnung, anschließend Abspaltung von Lithiumchlorid, Bildung des Vinyliden-Carbens 64 und nucleophile Addition von RLi oder
- Abspaltung von Lithiumchlorid, Bildung der symmetrischen Zwischenstufe 69, anschließende Ringöffnung zu 64 und Addition von RLi.



Die isolierten Produkte weisen auf Weg a) hin, schließen Weg b) aber nicht völlig aus, wenn die Addition der Base langsamer ist als die Ringöffnung. Bei diesem Stand unserer Untersuchungen wurde von Baird eine Arbeit veröffentlicht, in der die Bildung der symmetrischen Zwischenstufe 69 ausgeschlossen wurde⁸⁶. Baird umging die Synthese von 26 oder 27, die seiner Meinung nach bei -78°C instabil sind.

Durch Halogen-Metall-Austausch an 70, das in Position 2 mit ^{12}C markiert wurde, gelangte er über 71 zu 72, das bis ca. 0°C stabil ist. Bei Basenüberschuß erfolgt erneuter Halogen-Metall-Austausch. Die Ringöffnung von 25a vollzog sich ohne Bildung von 69 und führte bei Zugabe von Tetramethylethylen als Abfänger zu 73, das im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal für das mittlere Allen-C-Atom aufwies.

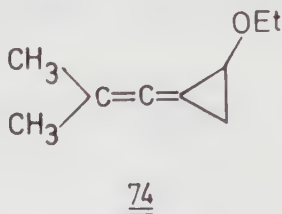


• = ^{12}C

6.3. Abfangreaktionen mit Olefinen

Auch wir konnten bei Abfangreaktionen mit Tetramethylethylen bei Basenbehandlung aus 26 bzw. 27 das Addukt 73 erhalten, allerdings in nur geringen Ausbeuten. Legte man das Olefin mit 26 oder 27 vor und tropfte bei verschiedenen Temperaturen äquimolare Mengen von BuLi zu, so konnte ebenfalls 73 isoliert werden, das mit den NMR-Spektren authen-

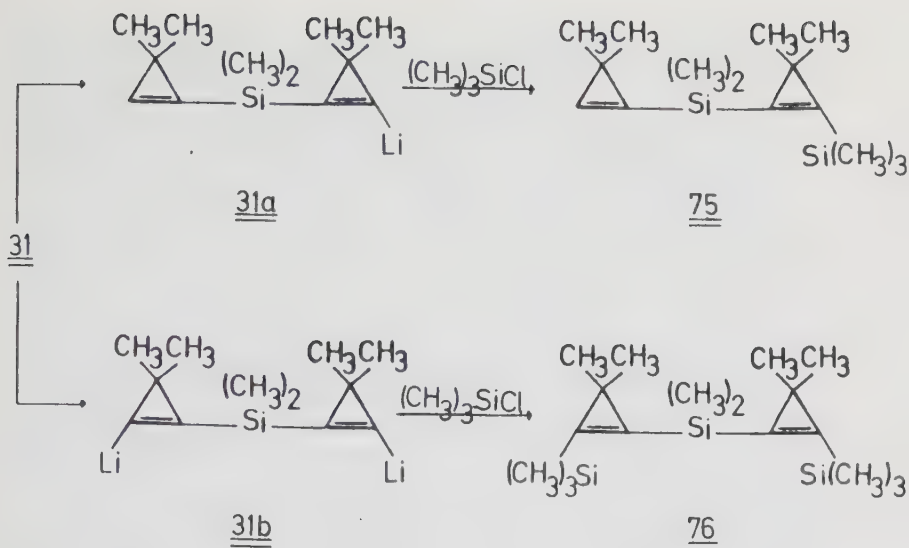
tischen Materials¹⁰⁵ verglichen wurde. Auch Methylvinylether wurde als Abfänger erfolgreich eingesetzt und lieferte 74. Die Ausbeute war höher als bei der Bildung von 73, was auf Grund der sterischen Hinderung beim Tetramethylethylen verständlich ist.



In den Rohprodukten dieser Abfangreaktionen fanden sich starke spektroskopische Hinweise (¹H-NMR, IR), daß 33b sich als Nebenprodukt gebildet hatte (bei diesen Versuchen wurde mit BuLi als Base gearbeitet), d. h. trotz des großen Olefinüberschusses reagiert 64 mit der nur in sehr geringen Konzentrationen vorhandenen Base.

7. Cyclisierungsreaktionen

Das Silan 31 ist aus mehreren Gründen interessant. Man kann an diesem Beispiel untersuchen, ob sich ebenfalls selektiv Mono- und Dianion 31a bzw. 31b darstellen lassen. 31b bietet die Möglichkeit mit Hilfe eines geeigneten Elektrophils ein cyclisches Endprodukt zu liefern. Gab man zu 31 ein Moläquivalent Base und arbeitete anschließend mit Trimethylchlorsilan auf, so fand man neben unverbrauchtem 31 Hinweise auf 75 und reines 76 in einer Ausbeute von 13 %. Versuchte man von 31a ein ¹³C-NMR-Spektrum aufzunehmen, so fand man in nur geringer Konzentration 31a, daneben aber lithiumfreies 31 und Dianion 30b. Entweder



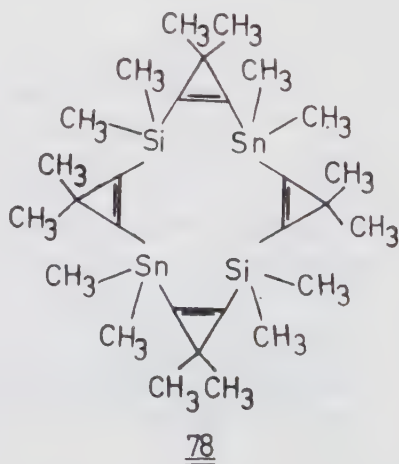
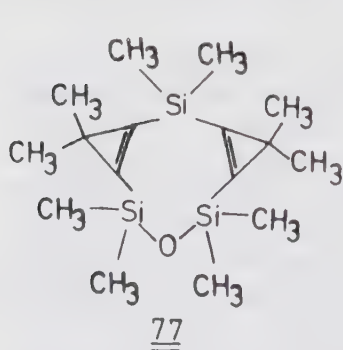
die Zweitmetallierung von 31a zu 31b läuft rascher ab als die Erstmetallierung von 31 zu 31a, oder 31a disproportioniert in 31 und 31b. Tab. 12 zeigt die ^{13}C -NMR-Daten der Anionen von 31.

Tab. 12 ^{13}C -NMR-Daten von 31, 31a und 31b in Ether (δ in ppm)

Verbindung	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Subst.C-2})$
<u>31</u>	128.32	132.43	18.06	29.00	-1.06
<u>31a</u>	164.78	151.32 ¹	-	-	-
<u>31b</u>	172-177	142-148	-	25-35	1.03-(-0.6)
Δ <u>31/31a</u>	25.96	(18.89)	-	-	-
Δ <u>31/31b</u>	33-38	10-16	-4-(6)	-	2.9-(-1)

1 die Zuordnung dieser Bande ist nicht ganz gesichert, da die Metallierungsreaktion nicht so glatt verlief wie bei den anderen untersuchten Cyclopropenen.

Wie erwartet zeigte 31b breite Signale. Der Tieffeldshift für das C-1 von 31b ist deutlich geringer als bei 11b. Das läßt sich sicherlich dadurch erklären, daß die anionischen Zentren in 33b nicht benachbart, sondern durch drei Atome voneinander getrennt sind. Wie schon für die Silylcyclopropene 23a und 25a gefunden wurde, waren auch 31a und 31b bei Raumtemperatur nicht stabil. Fügte man zu den Anionen TMEDA, so erhöhte dies die Stabilität von 31a und 31b nicht. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden bei 23a. Der Zerfall von 31a und 31b schien beschleunigt zu sein. 31a ließ sich wegen des Zerfalls in 31 und 31b nicht synthetisch nutzen. 31b war bei tiefen Temperaturen ausreichend stabil, um es mit Elektrophilen in präparativ nützlichen Umsetzungen verwenden zu können. So ließ sich 31b mit Hilfe des Verdünnungsprinzips cyclisieren. 31b mit Dimethyldichlorsilan umgesetzt, ergab sich der Achtring 77. In diesem Fall trat der Ringschluß erst bei der Hydrolyse ein. Auch unter veränderten Bedingungen konnte in keinem Fall ein Sechsring erhalten werden. Im Gegensatz zur Bildung von 77 isolierte man aus 31b und Dimethyldichlorstannan den Zwölfring 78. Beide Verbindungen wurden durch Sublimation aus dem Rohprodukt, das vorwiegend polymer war, im Hochvakuum erhalten.



Ein kleinerer Ring als der Achtring kann sich wohl aus energetischen Gründen bei diesen Reaktionen nicht bilden. Die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukt waren mit 34 % für 77 und 30 % für 78 nicht besonders groß. 76, 77 und 78 (^1H -, ^{13}C - und IR-Spektren) zeigten keine Besonderheiten im Vergleich zu den in Kap. 5 diskutierten Verbindungen.

8. Oxidative Kupplung von Cyclopropenyl-Cuprat-Komplexen

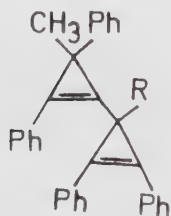
8.1. Allgemeines

Das 3,3'-Bicyclopropenyl-System 79 ist seit 1959 bekannt¹⁰⁶. Seither konnten mehrere Derivate des Grundkörpers dargestellt werden, der sich selbst bislang der Synthese entzog. Neben Halogenwasserstoff-Eliminierung aus Bicyclopropyl-Abkömmlingen^{107,108} erwies sich vor allem die Dimerisierung von Cyclopropyl-Radikalen als die synthetisch brauchbarste Methode^{106,108-111}. 79 ist als Valenzisomeres des Benzols besonders interessant. Die Umlagerung zum Aromaten ist eine der am stärksten exotherm ablaufenden bekannten unimolekularen Reaktionen ($H = 120 \text{ kcal/mol}$)¹¹². Die thermische¹¹², photochemische^{113,114} und silberkatalysierte Umlagerung¹¹⁵ von Derivaten von 79 zu den entsprechenden Benzolabkömmlingen verläuft über Dewar-Benzol als Zwischenstufe.



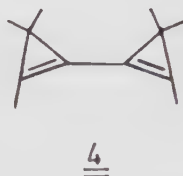
79

Erst vor kurzem gelang Padwa und Mitarbeitern die Synthese der ersten beiden 1,3'-Bicyclopropenyl-Derivate 80 aus einer Reaktion eines 1-Cyclopropenyl-Anions mit einem Cyclopropylium-Kation. Bei der Thermolyse von 80 erfolgt Fragmentierung, bei der Photolyse Isomerisierung unter Ringöffnung beider Dreiringe⁷³. Eine erfolgreiche 1,1'-Bicyclopropenyl-Synthese 4 ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Diesem System schreibt eine Berechnung von Greenberg und Liebman¹¹⁶ eine höhere Stabilität zu als 79.



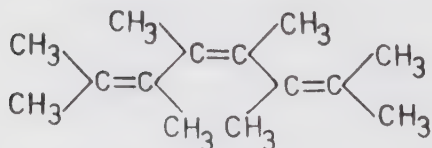
80

R = Ph, CH₃

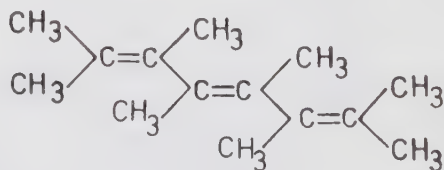


4

An Versuchen, einen Vertreter von 4 darzustellen, hat es nicht gefehlt. Stechl erhielt bei der Umsetzung von 16 mit Kupfer(I)chlorid in Ammoniumchlorid-Lösung bei Raumtemperatur die Oktatriene 81 und 82 in 2 - 10proz. Ausbeute¹¹⁷.



81



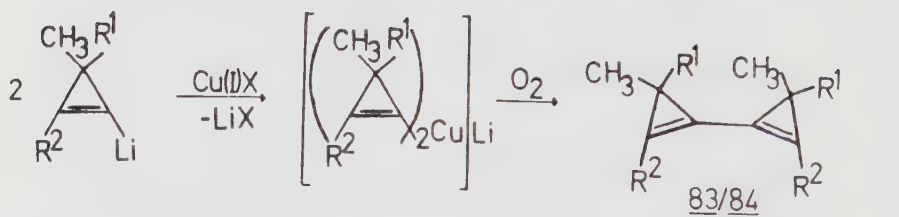
82

Eine russische Gruppe isolierte bei der Oxidation von 16a mit Kupfer(I)chlorid bei Raumtemperatur das 2,7-Dimethylocta-2,6-dien-4-in in 45proz. Ausbeute⁷⁰. Als instabile Zwischenstufe wird ein 1,1'-Bicyclopropenyl angenommen.

8.2. Darstellung von 1,1'-Bicyclopropenyl

Die soweit bekannten Arbeiten lassen für 4 keine hohe Stabilität erwarten. Da mit Zunahme der Substitution die Stabilität der Cyclopropene ansteigt, sollte ein möglichst hoch substituiertes Derivat als Ausgangsbasis für eine erfolgreiche Synthese eines bei Raumtemperaturstabilen Derivats von 4 dienen. Da silylsubstituierte Cyclopropene sehr beständig waren, erschien es durchaus als möglich, daß ein entsprechend substituiertes 4 stabil wäre. Zur Darstellung wurde analog Literatur⁷⁰ ein Reaktionstyp versucht, der schon vor der Jahrhundertwende in Form der Glaser-Kupplung präparative Bedeutung erlangte. Ein großer Fortschritt auf dem Gebiet der kupferorganischen Chemie gelang durch die Einführung der Cuprate. In solchen Komplexen ist die thermische Stabilität der Organo-Kupfer-Verbindung erhöht und die organischen Reste sind sich räumlich so nahe, daß oxidative Kupplungen gefördert werden. Die Einführung des Kupfers erfolgte über einen Metallierungs-Transmetallierungsweg (Schema 2). Als Komplexe dienten Tetrakis-[iodo-(tri-n-butylphosphin)kupfer(I)] 17 und Kupferbromid-Dimethylsulfid 18, wobei der letztere bei der Aufarbeitung Vorteile besitzt. Als Oxidationsmittel wurden Nitrobenzol, das sich als ungünstig erwies, weil es sich vom Produkt nicht abtrennen ließ, und Sauerstoff verwendet. Die Oxidation erfolgte bei -78° C. Im Schema 2 sind die Resultate zusammengefaßt.

Schema 2:



11a: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$

12a: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}$

23a: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

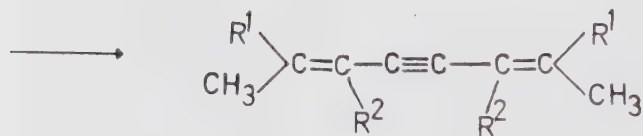
25a: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

83a: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$

83b: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

84a: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}$

84b: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$



85/86

85a: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$

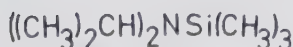
85b: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

86a: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}$

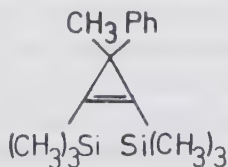
86b: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

83a und 84a waren unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil und isomerisierten zu 85a und 86a. Bei 83a erfolgte die Umlagerung vermutlich bei ca. 0° C. Nahm man das Reaktionsgemisch bei ca. 0° C aus dem Kühlbad, so erwärmte sich die Lösung plötzlich auf ca. 30° C. 83b und 84b waren bis ca. 100° C stabil. Die Ausbeuten an Kupplungsprodukt waren jeweils nur mäßig.

Verwendete man LDA als Base zur Erzeugung von 23a aus 23, so isolierte man als Nebenprodukt Trimethylsilyldiisopropylamin (87). Die Entsilylierung von 23 erfolgt nicht auf der Stufe von 23a. Dies ließ sich dadurch zeigen, indem man 23 mit LDA metallierte und 15 Stunden bei Raumtemperatur rührte. Nach der Hydrolyse mit Wasser konnte nur 23 und Diisopropylamin gefunden werden, d. h. die Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe erfolgt erst während der Oxidation. Das Schicksal des entsilylierten Cyclopropens blieb unklar. Entweder erfolgte Polymerbildung oder es entstanden leicht flüchtige Folgeprodukte, die nur schwer zu identifizieren wären. Aus diesem Grund wurde die Darstellung des Bicyclopropenyl-Systems 84 untersucht. Prinzipiell ließ es in Bezug auf Stabilität keine neuen Erkenntnisse erwarten. Wählte man 25a als Cyclopropen, BuLi als Base und den Kupfer-Phosphin-Komplex 17 als Ausgangsmaterial und führte die oxidative Kupplung durch, so isolierte man neben 84a das bissilylierte 88 als zweites Produkt in einer Ausbeute von 25 %. Die Struktur von 88 ist durch unabhängige Synthese aus 12b gesichert. 12 wurde nicht gebildet. Somit polymerisiert vermutlich das entsilylierte Cyclopropen, da auch kein anderes definierte Nebenprodukt gefunden werden konnte.



87



88

84b ließ sich nicht durch Destillation isolieren. Es mußte jeweils aus Pentan ausgefroren werden, in dem es bei tiefen Temperaturen nicht gut löslich ist. Die Isolierung von 86a erwies sich als sehr einfach, wenn der Kupfer-Komplex 18 als Kupplungsreagens verwendet wurde. Bei Zugabe von Pentan zum Rohprodukt fällt 86a als hellgelb gefärbter Niederschlag aus.

Bei Verwendung von Kupfer(I)iodid oder Kupfer(I)cyanid zur Darstellung der Cuprate konnte kein Bicyclopropenyl 84b isoliert werden, sondern nur 88. Auch eine thermische Kupplung, wie sie in der Lit.⁷⁰ beschrieben ist, wurde versucht. 23a wurde bei tiefer Temperatur erzeugt, mit 17 in das Cuprat übergeführt, die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Tage bei dieser Temperatur gerührt. Neben etwas Edukt (26 %) isolierte man nur polymeres Material. Eine Kupplung fand offensichtlich nicht statt. Es ist bemerkenswert, daß das Cuprat von 23a stabiler als 23a ist. Ließ man bei Raumtemperatur 23a zwei Tage rühren, fand man kein Edukt mehr. Es bildeten sich keine definierten Produkte, sondern Polymeres.

8.3. Eigenschaften von 1,1'-Bicyclopropenylen

8.3.1. Thermisches Verhalten und Isomerisierungen

83a und 84a unterscheiden sich im thermischen Verhalten nicht von den entsprechend methylsubstituierten Bicyclopropenyl 83 ($R^2 = CH_3$), das auch bei Raumtemperatur zu 85 ($R^2 = CH_3$) umlagert⁷⁰. Erst die Trimethylsilyl-Gruppe bringt eine entscheidende Stabilisierung. Das kann man vielleicht als deutlichen Hinweis dafür gelten lassen, daß Silylsubstitution in 3-Position am Cyclopropen zu größerer Stabilisierung führt als Methylsubstitution.

Wegen seiner erheblich leichteren Isolierung wurde vor allem das chemische Verhalten von 83a untersucht. Hier

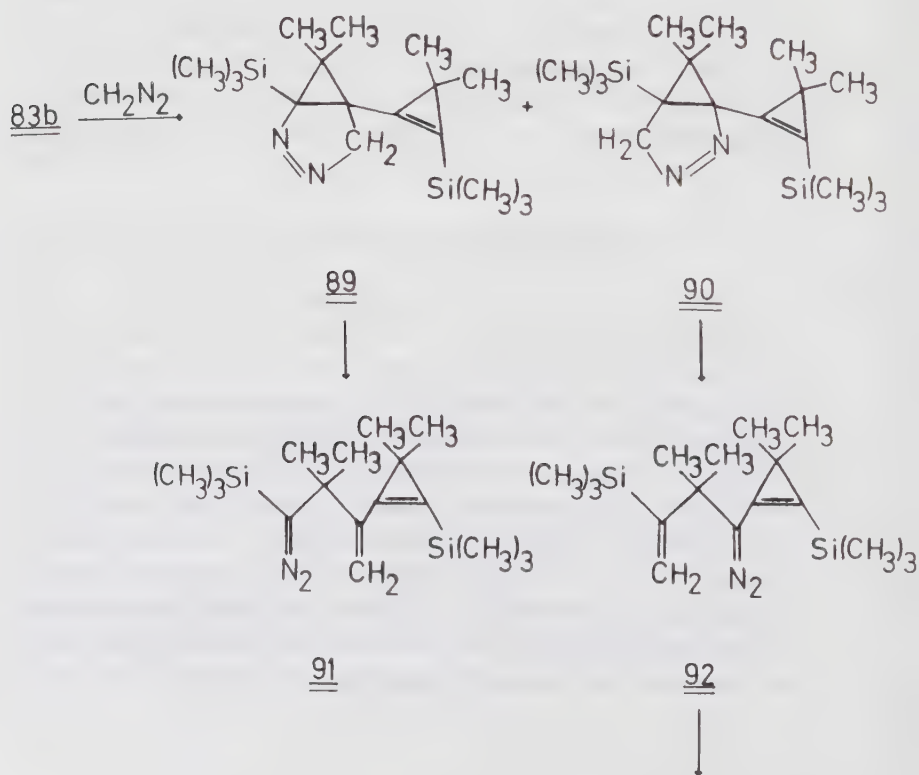
führten Thermolyse, Bestrahlung mit der Quecksilberhochdrucklampe und Kontakt mit Silber-Ionen zum gleichen Produkt. 83b wandelt sich bei 400°C quantitativ zu 85b um. Die Umlagerung mit Silbertetrafluoroborat erfolgte spontan beim Zusammengeben der Substanzen. Bestrahlung in Ether lieferte nach sechs Stunden ebenfalls 85b zusammen mit etwas Polymer. Die Triebkraft der Umlagerung liegt in der starken Wärmetönung. Dem Verlust von zweimal der Ringspannung von je 54 kcal/mol und von zwei C-C-Einfachbindungen, steht der Aufbau einer Dreifachbindung mit 200 kcal/mol gegenüber, d. h. durch die Isomerisierung werden ca. 68 kcal/mol frei. Rührt man 83b mit Cäsiumfluorid in DMSO, so erhält man ebenso 85a. Die Reaktion war nach sechs Stunden vollständig abgelaufen. 83a war unter diesen Bedingungen instabil und lagerte sofort um. Verunreinigungen oder Nebenprodukte bei der Cupratoxidation sind wohl nicht für die Umlagerung von 83a zu 85a verantwortlich. Offensichtlich verliert das Molekül die zwei Silyl-Gruppen rasch hintereinander, da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lediglich die Signale von 83b und 85a enthielten.

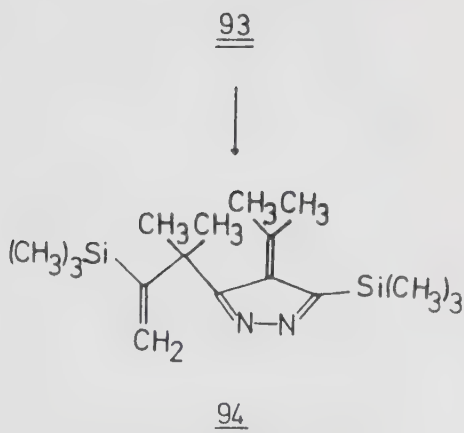
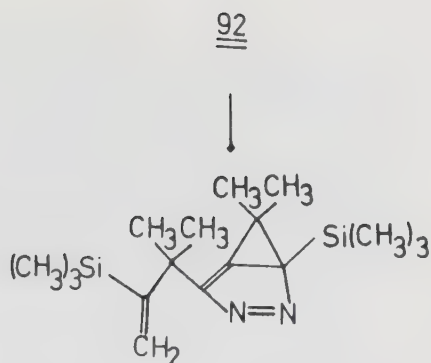
8.3.2. Cycloaddition mit Diazomethan

Cyclopropene gehen wegen der hohen Reaktivität der Doppelbindung leicht Diels-Alder-Reaktionen ein. Die Abnahme der Ringspannung ist als die treibende Kraft anzusehen. Die Geschwindigkeit der Addition ist gegenüber sterischen Faktoren sehr empfindlich. Während Cyclopropen schnell und quantitativ mit Cyclopentadien reagiert, setzt sich 11 mit diesem 1,3-Dien nicht einmal mehr bei 100°C um¹¹⁸. Lediglich mit Diphenylisobenzofuran ist ein Cycloaddukt von 11 bekannt¹¹⁸. Dagegen geht es viel leichter 1,3-dipolare Cycloadditionen¹¹⁹⁻¹²¹. Ein ähnliches Verhalten ist auch für die in 3,3'-tetrasubstituierten Bicyclopropenyle zu erwarten. So reagierte 83b erwartungsgemäß nicht mit

Acetylendicarbonsäure-diethylester; dagegen erhielt man mit Diazomethan ein 1:1-Addukt. Auch bei 2.5-fachem Überschuß des 1,3-Dipols und einer Reaktionszeit von 48 Stunden blieb die zweite Doppelbindung inaktiv. Sie ist sterisch offensichtlich so abgeschirmt, daß eine zweite Addition nicht mehr abläuft. Es gibt zwei mögliche Additionsrichtungen des Diazomethans, aus denen die Produkte hervorgehen können. Vermutlich laufen die im Schema 3 angegebenen Reaktionen ab.

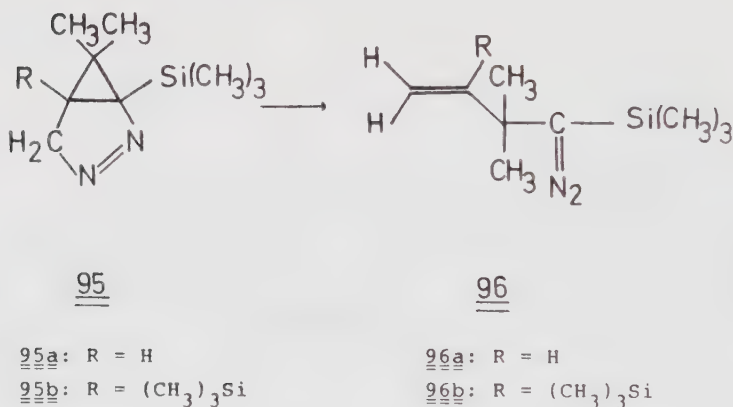
Schema 3:





Als Rohprodukt erhält man 90, 91 und wenig 94 zusammen mit etwas polymeren Material. Bei der Destillation bei 1.2×10^{-5} Torr lagerte ein Teil von 90 zu 94 um. Bei höherem Druck erfolgte vollständige Umlagerung, da für die Destillation des Materials eine etwas höhere Temperatur notwendig war. Erhitzte man das Reaktionsgemisch auf 60°C für mehrere Stunden, so blieb eine Verbindung zurück, für die die Struktur 94 vorgeschlagen wird. Die Reaktionssequenz im Schema 3

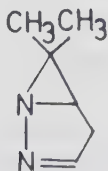
stützt sich auf vergleichbare Beobachtungen, die bei der Cycloaddition von Diazomethan an 23 gemacht wurden. Dort isolierte man das 1:1-Addukt 95a in brauchbarer Ausbeute. Auch das sterisch noch anspruchsvollere 39 ergab mit Diazomethan 95b, das im Vergleich zu 95a noch stabiler war. 95a isomerisierte bei Raumtemperatur langsam zu 96a, 95b öffnet dagegen erst bei 60° C den Dreiring.



Die Bildung von 95a erfolgte offensichtlich regioselektiv. Man kann daraus folgern, daß die Additionsrichtung der Diazomethananlagerung an 23 von Größe und elektronischen Charakteristika der Substituenten an der CC-Doppelbindung des Dreirings bestimmt wird. Das Auftreten beider Regioisomeren kann man bei der Addition von Diazomethan an 26 beobachten. Die Primärprodukte sind aber instabil. Zwei Regioisomere wurden bisher nur bei der Addition von Diazomethan an das Trimethylcyclopropen 16 beobachtet. Andere Diazoalkane wie Diphenyldiazomethan zeigen diese Eigenschaft nicht, was wohl mit der kleineren sterischen Wechselwirkung im Übergangszustand und der größeren Reakti-

vität des Diazomethans zusammen hängt¹²².

Ein Vergleich mit 95a und 95b zeigt, daß eine Azogruppe in der Nähe der Silylgruppe bei 2,3-Diazabicyclo[3.1.0.]hex-2-enen nicht besonders stabil ist und somit 89 bei Raumtemperatur quantitativ zu 91 umlagern könnte. Die Cyclopropen-Einheit am 2,3-Diazabicyclo[3.1.0.]hex-2-en-Gerüst 89 hat auf dieses einen destabilisierenden Einfluß. Für die stabilste Verbindung der Reaktionssequenz können mehrere Strukturen in Frage kommen. 1,1-Cycloadditionen von Diazoalkenen sind bekannt und es bilden sich 1,2-Diazabicyclo[3.1.0.]hex-2-en-Systeme 97¹²³. Ein Vergleich mit den in der Lit. bekannten ¹H-NMR- und IR-Daten dieser Systeme ergab, daß eine 1,2-Diazabicyclohexen-Struktur für 94 nicht sehr wahrscheinlich ist.



97

Daß 2,3-Diazabicyclo[3.1.0.]hex-2-ene wie 95 leicht beide Ringe zu Diazoalkenen wie 96 öffnen, ist in der Lit. hinreichend bekannt¹²⁴. Öffnet also 90 den Ring, so entsteht ein Diazoalken, das in α -Stellung zur Cyclopropen-Doppelbindung steht. Diazoverbindungen dieses Typs sind in der Lit. nicht bekannt. Dagegen gibt es einige Derivate von Cyclopropenen, die in α -Stellung zum C-3 eine Diazogruppierung aufweisen. Sie sind jedoch nur zum Teil stabil; sie fragmentieren oder lagern sich zu Pyridazinen um¹²⁵.

92 ist zudem ein Vertreter der Vinyl-Diazoalkane, die bei Raumtemperatur instabil sind, 1,3-dipolare Cycloadditionen eingehen und zu Pyrazolinen umlagern¹²⁶. Die Doppelbindung des Cyclopropens ist zudem noch besonders reaktiv, so daß es beim 1-Cyclopropenyldiazomethan 92 wahrscheinlich zu dieser Reaktion kommt. Die 1,3-dipolar Cycloaddition führt zu einem Exomethylen-cyclopropan, das wiederum in einen Ring eingeschlossen ist und deshalb auch sehr reaktiv sein sollte. Eine thermochemische Rechnung zeigt, daß die Umlagerung von 93 nach 94 mit 63 kcal/mol exotherm ist und deshalb thermodynamisch begünstigt sein sollte.

Die Zuordnung der spektroskopischen Daten erfolgte aus Vergleichen mit 2,3-Diazabicyclo[3.1.0.]hex-2-en-Derivaten und deren Ringöffnungsprodukte. Sie war in allen Fällen nicht ganz eindeutig möglich, da untrennbare Gemische vorlagen.

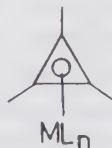
9. Übergangsmetall-Komplexe von Cyclopropenen

9.1. Allgemeines über Übergangsmetall-Cyclopropen-Komplexe

Die Übergangsmetallchemie von Cyclopropenen wurde schon recht eingehend untersucht. η^2 -Komplexe sind selten und konnten bisher nur in wenigen Ausnahmefällen charakterisiert werden¹²⁷⁻¹²⁹. Meist reagieren solche Komplexe unter Cyclooligomerisierung^{130,131} und Ringöffnung zu η -Allyl-^{132,133} oder Vinylketen-Komplexen¹³⁴⁻¹³⁶. Es gibt ebenso eine Reihe von 3- η -¹³⁷⁻¹³⁹ 98 und η^3 -Komplexen¹⁴⁰ 99.

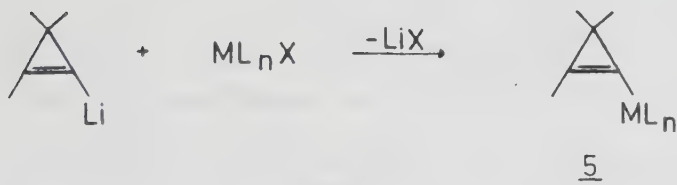


98



99

Ein $1-\eta^1$ -Komplex 5 ist in der Lit. noch nicht bekannt. Ein 1-Cyclopropenyl-Anion bietet sich geradezu an, zusammen mit Übergangsmetallhalogeniden diese Lücke zu schließen.



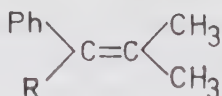
In diesem Zusammenhang ist die Einführung von Titan von besonderen Interesse. Titanorganische Verbindungen lassen sich nämlich photochemisch kuppeln¹⁴¹. Somit bietet sich eine weitere Methode zur Darstellung von 1,1'-Bicyclopropenylen 4 an, falls es gelänge, solche Komplexe zu isolieren.

9.1. Versuche zur Darstellung von $1-\eta^1$ -Cyclopropen-Übergangsmetallkomplex

Tab. 13 zeigt die durchgeführten Umsetzungen zur Synthese von $1-\eta^1$ -Cyclopropen-Übergangsmetallkomplexen und die dabei isolierten Produkte. Im allgemeinen wurden zu den 1-Cyclopropenyl-Anionen bei -78°C die Übergangsmetallhalogenide und -komplexe in Ether oder THF zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung aufgetaut. Bis auf die letzte Reaktion verliefen alle Umsetzungen unter vollständigen Verbrauch der 1-Cyclopropenyl-Anionen. In einigen Fällen fand eine Redoxreaktion statt, die sich durch Bildung paramagnetischer Substanzen (Titan(III)),

Tab. 13: Umsetzungen von 1-Cyclopropenyl-Anionen mit Übergangsmetallkomplexen und die daraus erhaltenen Produkte

Anion	$ML_nX/ML_n^+X^-$	Produkte
<u>11a</u>	$TiCl_4$	Polymer
<u>11a</u>	$Ti(OCH(CH_3)_2)_3Cl$	Polymer
<u>11a</u>	Cp_2TiCl_2	<u>100a</u> , Benzol, Polymer
<u>11a</u>	Cp_2TiCl_2	<u>100a</u> , Benzol, Polymer
<u>23a</u>	Cp_2TiCl_2	Polymer
<u>16a</u>	Cp_2TiCl_2	<u>100b</u> , Polymer
<u>16a</u>	Cp_2ZrCl_2	?, <u>16</u>
<u>11a</u>	$[(CO)_5Re^+][BF_4^-]$	CO, Polymer
<u>11a</u>	$Cp(CO)_2FeI$	Polymer, Redoxreaktion
<u>11b</u>	$Ti(OCH(CH_3)_2)_3Cl$	Polymer
<u>11b</u>	$Cp_2(CO)_2Mo^+BF_4^-$	Polymer, Redoxreaktion
<u>11b</u>	$Cp_2(CO)_2W^+BF_4^-$	Polymer, Redoxreaktion
<u>11b</u>	$(CH_2PPh_2)_2PtCl_2$	keine Reaktion



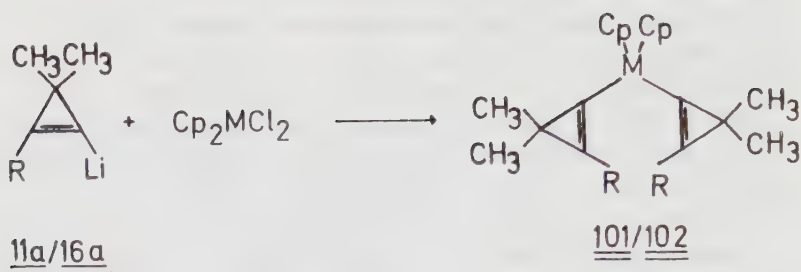
100

100a: R = H

100b: R = CH₃

Eisen(III)) andeutete. Die ^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte, bei denen eine Redoxreaktion stattfand, zeigten ungewöhnlich breite Banden. Lediglich in einem Fall, nämlich der Reaktion von Trimethylcyclopropenyl-Anion 16a mit Zirkonocendichlorid, kann ein bei Raumtemperatur kurzzeitig stabiler σ -Übergangsmetallkomplex diskutiert werden. Er konnte aber bisher nicht eindeutig spektroskopisch identifiziert werden. Die Folgereaktionen, die der Komplex eingeht, sind vielfältig. Bei Raumtemperatur bildete sich 16 zurück.

Einige der Reaktionen, bei denen nur polymeres Material im Reaktionskolben gefunden wurde, ergaben mit einiger Wahrscheinlichkeit Cyclopropen-Übergangsmetallkomplexe, die aber bei höheren Temperaturen, zum Teil schon bei -50°C , zerfielen und keine definierten Produkte lieferten. Unerwartete Ergebnisse brachte die Umsetzung von 11a und 16a mit Titanocen- und 11a mit Zirkonocendichlorid durch die Bildung der Styrol-Derivate 100. Bei der Reaktion von 11a mit diesen beiden Übergangsmetallchloriden konnte auch Benzol isoliert werden (gesichert durch ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektrum). 23a lieferte mit Titanocendichlorid kein definiertes Produkt und fiel somit aus der Reihe. Das liegt vielleicht in der Instabilität des Silylcyclopropenyl-Anions begründet. In diesem Fall lief auch keine Redoxreaktion wie bei den Umsetzungen von 11a und 16a ab. Wie läßt sich die Entstehung der Produkte 100 erklären? Vermutlich bilden sich in der ersten Stufe der Reaktion von 11a bzw. 16a mit Titanocen- oder Zirkonocendichlorid die Komplexe 101 bzw. 102. Vinyl-titan-Verbindungen sind bei Raumtemperatur meist instabil¹⁴⁵. Bisher sind lediglich drei stabile Vertreter dieser Substanzklasse bekannt¹⁴³⁻¹⁴⁵. Man geht sicherlich nicht fehl in der Annahme, daß 101 und 102 oberhalb -50°C thermisch instabil sind.



11a: R = H M = Ti, Zr

16a: R = CH₃

101: M = Ti 102: M = Zr

101a: R = H 102a: R = H

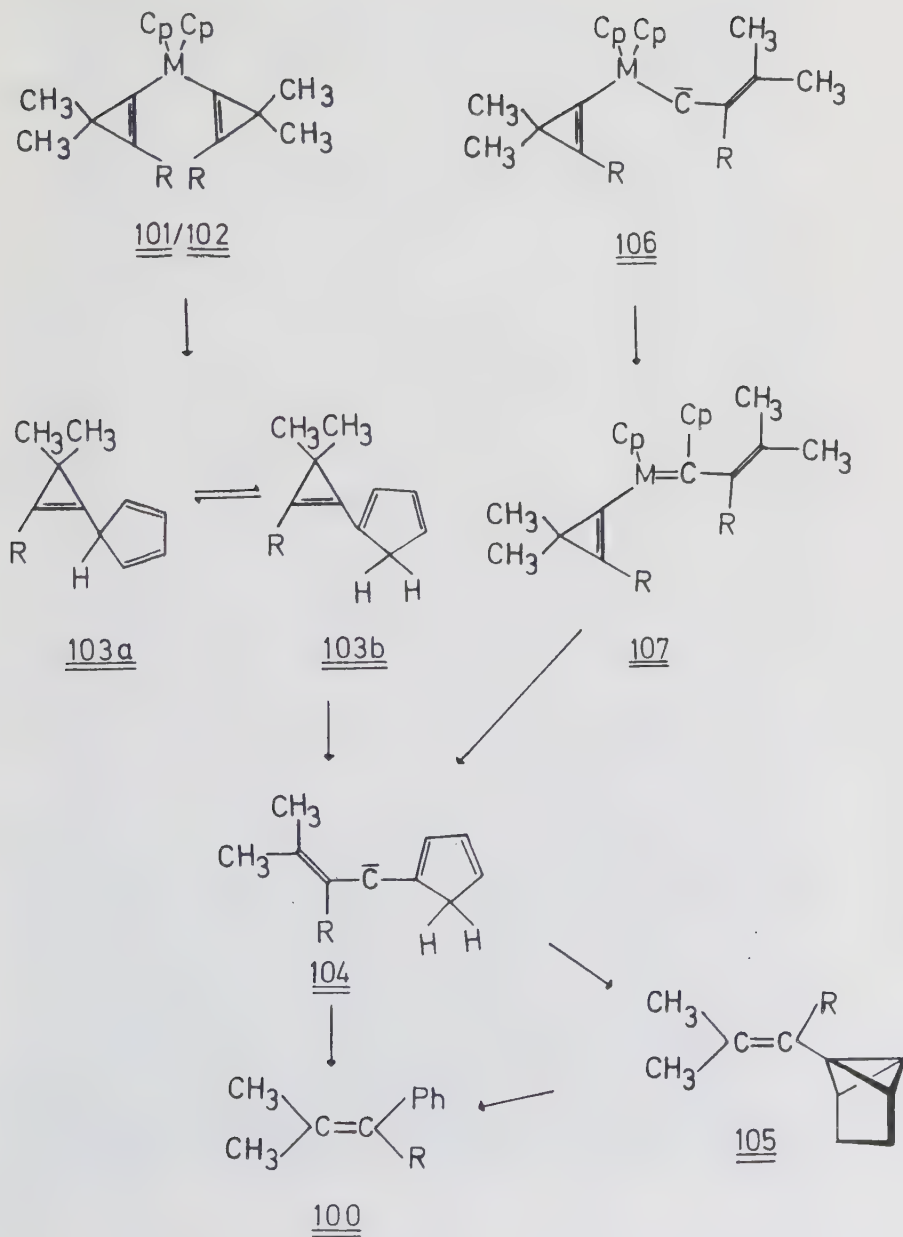
101b: R = CH₃ 102b: R = CH₃

Das isolierte Produkt entsteht aus einer thermischen Kuppelung, und zwar aus der Kupplung von Cyclopropen mit Cyclopentadien, gefolgt von Ringöffnung und Isomerisierung zu 100. Eine mögliche Verknüpfung von zwei Cyclopropenen zu Bicyclopropenyl 83a konnte nicht gefunden werden.

Der thermische Zerfall von Dimethyltitanocen wurde von McGowan und Mitarbeiter genau studiert. Das Hauptprodukt bei Temperaturen unter 100° C ist Methan, das auf zwei verschiedenen Wegen in einer komplexen Reaktion gebildet wurde. Daneben wurde wenig Ethan gefunden¹⁴⁶. Boekel et al. haben gleiche Untersuchungen mit Bis-aryl-Derivaten von Bis(η-cyclopentadienyl)titan(IV) durchgeführt. Beim Erhitzen zerfielen die Verbindungen unter Bildung der Kohlenwasserstoffe¹⁴⁷. Bei 101/102 erfolgt dagegen eine vollkommen andere Reaktion.

Käme es am Komplex zu einer oxidativen Kupplung von Cyclopropen und Cyclopentadien und entstünde 103a (Schema 4), so wäre dieses wohl stabil. Vermutlich tritt aber leicht eine Isomerisierung zu 103b ein, bei dem die Doppelbin-

Schema 4:



dungen konjugiert sind. In Analogie zu den 1,1'-Bicyclopropenylen ist zu erwarten, daß 103b den Ring zu 104 öffnet. Ringerweiterung liefert dann 100. Möglicherweise wird der Weg über das Vinylbenzvalen 105 eingeschlagen, das ebenfalls zu 100 isomerisieren würde. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß es zu einer Ringöffnung des Dreirings am Komplex bei höheren Temperaturen unter Bildung von 106 kommt. Die Wanderung eines Cyclopentadiens liefert den Carben-Komplex 107. Anschließend Retrocarben-Spaltung führt zu 104, woraus schließlich 100 gebildet wird. 101/102 verhalten sich bei der Thermolyse anders als die in der Lit. bisher beschriebenen Komplexe. Lediglich bei 102b erfolgt die teilweise Rückbildung des Kohlenwasserstoffs 16. Eine Bildung von Phenyl-Derivat aus Cyclopentadienyl-Titan-Komplexen wurde auch von Butkowskiy-Walkiw beobachtet¹⁴⁸. Die spektroskopischen Daten von 100 (¹H- und ¹³C-NMR-, IR- und hochaufgelöstes Massenspektrum) sind mit denen in der Lit. beschriebenen identisch. Somit bestehen keine Zweifel über die Struktur der erhaltenen Verbindungen. Wie sich jedoch Benzol bildet ist unklar. Für die Umsetzungen der Zirkon-organischen Verbindungen mit 11a und 16a war im Prinzip das gleiche Ergebnis wie für die Titan-Analoga zu erwarten. Die Untersuchungen an diesem Metall wurden deshalb durchgeführt, weil Zirkon im Vergleich zu Titan in diesem Zusammenhang vor allem zwei Vorteile besitzt; erstens kann Zirkon weniger leicht reduziert werden und somit der Zerfall der Komplexe weniger leicht erfolgen, und zweitens sind Vinyl-zirkon-Verbindungen bei Raumtemperatur stabiler als die entsprechenden Titan-Verbindungen¹⁴². Es stellt sich noch die Frage, warum 101 und 102 nicht stabil sind und sich einer Charakterisierung entziehen. Es ist bisher wenig über σ -gebundene α -ungesättigte Kohlenwasserstoff-Komplexe von Titan und Zirkon bekannt. Die einzigen Vertreter, die 101/102 strukturell sehr nahe kommen, sind $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CPh}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$ bzw. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CPh}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$ ¹⁴³. Somit ist eine Isolierbarkeit von Titanocen- bzw. Zirkonocen-

Cyclopropen-Komplexe nicht von vorne herein ausgeschlossen. Die Instabilität der Komplexe $\underline{101}$ und $\underline{102}$ hat also mit großer Wahrscheinlichkeit ihren Ursprung in der Ringspannung des Dreirings.

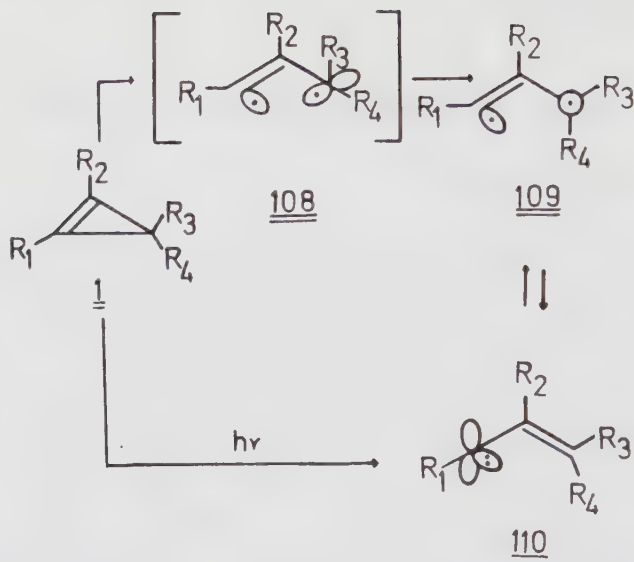
10. Thermische Isomerisierung von Cyclopropenen

10.1. Allgemeines

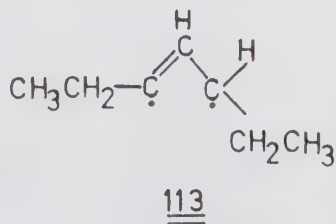
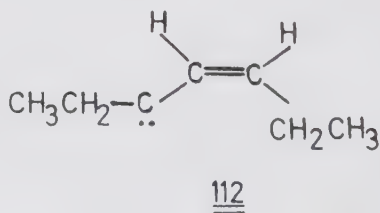
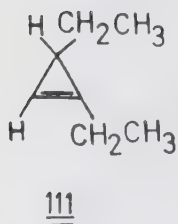
Cyclopropen isomerisiert bei Temperaturen oberhalb 325°C zu Propin^{149,150}. Bei unterschiedlich substituierten Verbindungen dieses Typs werden nicht immer einheitliche Produkte, sondern oft Gemische erhalten^{117,151-155}. Im allgemeinen entstehen Acetylene und Butadiene. Als Zwischenstufen werden von den Autoren Diradikale und Carbene genannt, die die Produktverteilung erklären können. Eine Streckung der C-C-Bindung im Cyclopropen $\underline{1}$ (Schema 5) ohne Rotation der Methylen-Gruppe führt zum Vinylmethylen-Radikal $\underline{108}$. Theoretische Berechnungen zeigen, daß es der 1,3-Diradical-Singulett-Zustand ist, der mit dem Grundzustand korreliert und vermutlich an der thermischen Ringöffnung der Cyclopropene beteiligt ist. Eine Drehung der Methylen-Gruppe führt zur Struktur $\underline{109}$, die um 4.5 kcal/mol günstiger als $\underline{108}$ ist¹⁵⁶. Im Experiment kommt es bei der thermischen Ringöffnung von $\underline{1}$ simultan zur Rotation und Bindungsdehnung und ergibt direkt $\underline{109}$, ohne das energetisch höherliegende $\underline{108}$ zu durchlaufen¹⁵⁶. Das Diradikal $\underline{109}$ kann sich in das Singulett-Carben $\underline{110}$ umwandeln, das die Produkte erzeugt, die charakteristisch für Vinyl-Carbene sind.

Eine detaillierte Studie von Bergman und Mitarbeiter¹⁵⁴ am optisch aktiven 1,3-Diethylcyclopropen $\underline{111}$ stützt diese Erkenntnisse. Durch Ringöffnung der am höchsten substituierten Bindung wird mit simultaner Rotation das Vinyl-Carben $\underline{112}$ erzeugt, von dem sich die Produkte ablei-

Schema 5:



ten. Das Diradikal 111 ist nach einer thermochemischen Analyse der Autoren energiereicher als 112 und wird deshalb als Zwischenstufe ausgeschlossen. Besonders interessant ist, daß die Umwandlung ins Enantiomere durch Ringöffnung zu 112 und erneuten Ringschluß neunmal schneller ist als die Produktbildung.



Bei der Synthese von höher substituierten Cyclopropenen aus 11a wurden zum Teil Ringöffnungsprodukte beobachtet. Andere Produkte erwiesen sich dagegen als sehr stabil. So lag es nahe, alle diese Verbindungen auf ihre thermische Stabilität systematisch zu untersuchen und herauszufinden, ob vielleicht eine gezielte Darstellung von Ringöffnungsprodukten möglich ist. Die große Anzahl der dargestellten Trimethylsilyl-substituierten Cyclopropene sollte einen definierten Einfluß dieser Gruppe auf die Ringöffnung erkennen lassen.

10.2. Durchführung der thermischen Isomerisierungen

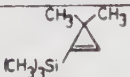
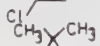
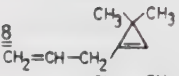
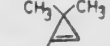
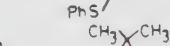
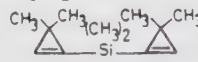
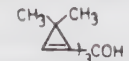
200-300 mg einer Substanz wurden bei Temperaturen von größer 400°C , soweit Raumtemperatur nicht als Isomerisierungstemperatur ausreichend war, durch eine Glasspi-rale, die sich in einem Röhrenofen befand, bei Drücken zwischen 12 und 10^{-4} Torr destilliert und in einer Kühlfalle bei -78°C aufgefangen. Anschließend erfolgte Identifikation der gebildeten Produkte durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie.

10.3. Thermische Isomerisierungen von 1-R-3,3-Dimethyl- cyclopropenen

Tab. 14 zeigt die durchgeführten thermischen Isomerisierungen und die daraus erhaltenen Produkte.

Als erstes ist festzustellen, daß die Ergebnisse kein einheitliches Bild ergeben. Inwieweit Kontaktzeit, Druck, elektrophile Katalyse oder Nebenprodukte von Verbindungen, die sich auf Grund ihrer thermischen Labilität nicht analysenrein erhalten ließen, die Reaktion beeinflussen, ist nicht zu sagen.

Tab. 14: Bedingungen der thermischen Isomerisierungen tri-substituierter Cyclopropene und die aus der thermischen Isomerisierung erhaltenen Produkte

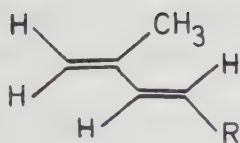
Verbindung	t (°C)	p (Torr)	Produkte (% Ausb./Verhält.)
<u>23</u> 	443	12	<u>114</u> (100)
<u>26</u> 	32	NP	<u>35a</u> (100) ¹
<u>26</u> 	200/420	12	<u>37a</u> (100) ¹
<u>27</u> 	RT	NP	<u>35b</u> (100) ¹
<u>27</u> 	400	12	<u>37b</u> , <u>33b</u> (2.5 : 1) ¹
<u>28</u> 	420	12	Polymer
<u>29</u> 	RT	NP	<u>33a</u> (100) ²
<u>30</u> 	462	10 ⁻⁴	<u>37c</u> + ? + Polymer (1 : 1)
<u>31</u> 	425	5x10 ⁻²	<u>115</u> (100)
<u>34</u> 	425	10 ⁻⁴	Polymer

RT = Raumtemperatur

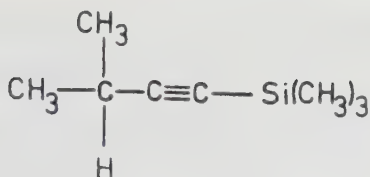
NT = Normaldruck

1 Das thermische Verhalten dieser Verbindung ist im Kap. 4.1.1. ausführlich beschrieben worden.

2 29 konnte bei der Synthese nicht isoliert werden und lagerte schon beim Auftauen des Reaktionsgefäßes um.



37

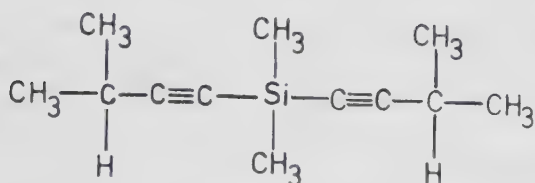


114

37a: R = Cl

37b: R = Br

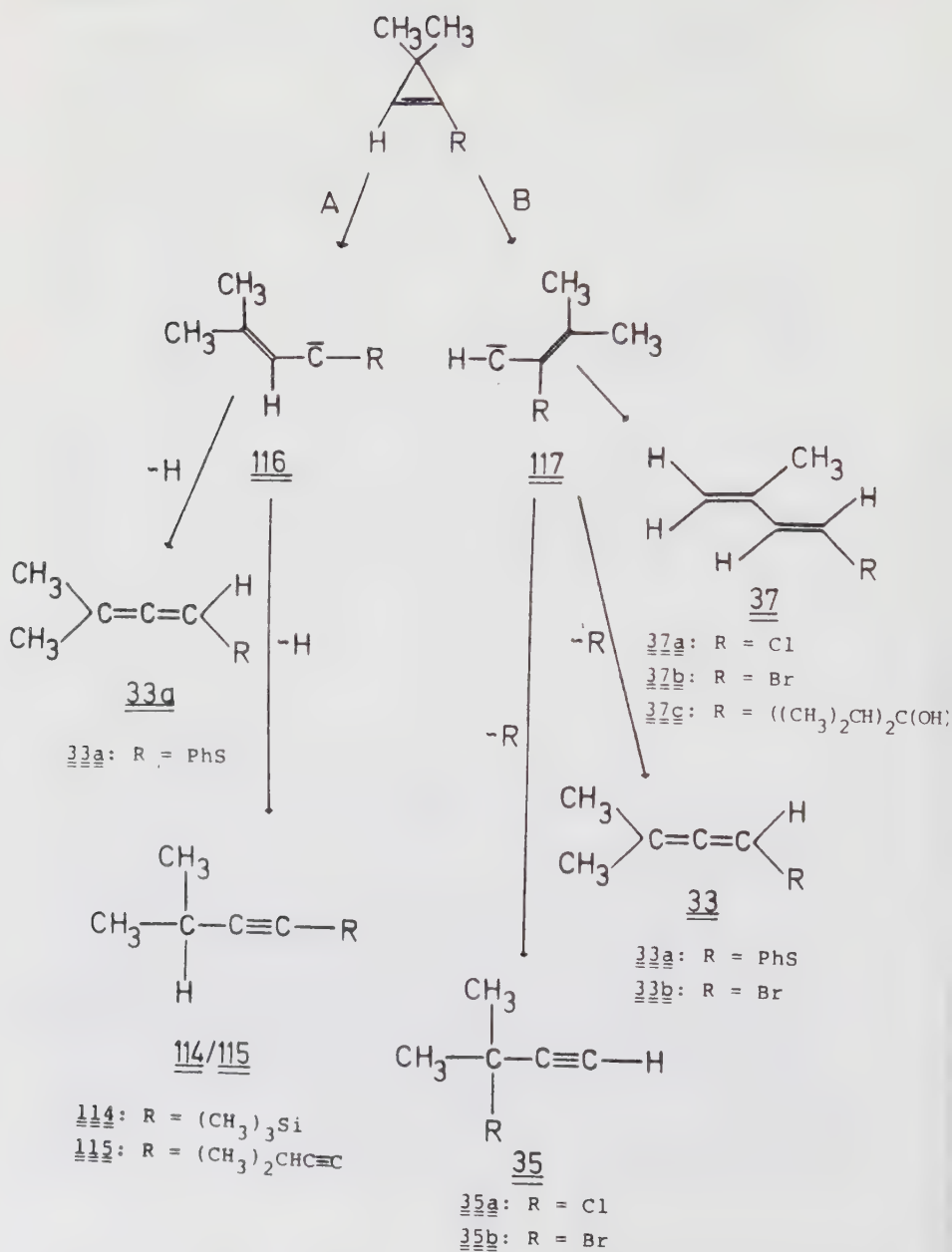
37c: R = ((CH₃)₂CH)₂C(OH)



115

Prinzipiell sind zwei verschiedene Ringöffnungen möglich, die zu Carben 116 (Weg A) oder 117 (Weg B) führen (Schema 6), von denen sich die Produkte ableiten. Welche Bindung geöffnet wird und welches Carben entsteht, wird offensichtlich sehr stark von Substituenten beeinflusst. Es erfolgt selektiv die Spaltung einer Bindung. Mit Ausnahme der silyl-substituierten Verbindungen 23 und 31 wird Weg B beschritten, da man annehmen kann, daß Halogen und Phenylthio-Gruppe besser wandern als ein Proton. Es wird also die gegenüberliegende C-C-Bindung geschwächt und geöffnet. Genau umgekehrt verhält es sich mit 23 und 31, bei denen die benachbarte Bindung gebrochen wird. Bei 28 und 34 kann sich das

Schema 6:



entstehende Carben durch Wanderung eines Substituenten nicht stabilisieren und es entsteht Polymer.

10.4. Thermische Isomerisierung von tetrasubstituierten

Cyclopropenen

Tab. 15 zeigt die durchgeführten thermischen Isomerisierungen und die dabei erhaltenen Produkte.

Tab. 15 Bedingungen der thermischen Isomerisierung tetrasubstituierter Cyclopropene und die aus der thermischen Isomerisierung erhaltenen Produkte

Verbindung	t (°C)	p (Torr)	Produkte (% Ausb./Verhält.)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	453	12	<u>60c</u> , <u>115</u> (1:1) ¹
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{COH} \quad \text{HOC}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2 \end{array}$	490	10 ⁻⁴	keine Veränderung ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	490	12	<u>60d</u> , <u>116b</u> , <u>118</u> (1:1:1) ^{3,4}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{Cl} \end{array}$	32	NP	<u>60b</u> , <u>118</u> (4:1)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{Br} \end{array}$	RT	NP	<u>60a</u> , <u>118</u> (95:5) ⁵
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{SPH} \end{array}$	410	5x10 ⁻²	<u>116c</u> , <u>118</u> , PhSH (1,1:1:1) ⁶
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	480	12	<u>116d</u> , <u>117</u> (1:3) ⁷
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	484	10 ⁻⁴	<u>114</u> , CO ₂ (100)

1 Bei 410° C/12 Torr noch unverändert.

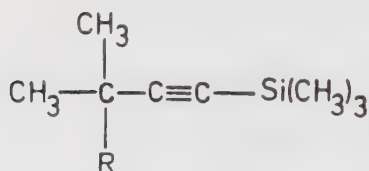
2 Kontaktzeit vermutlich zu kurz.

3 Bei 445° C/12 Torr noch unverändert.

Fortsetzung Tab. 15

- 4 Vermutlich entsteht bei dieser thermischen Isomerisierung noch Propin.
- 5 49 konnte bei der Synthese nicht isoliert werden; es lagerte schon beim Auftauen des Reaktionsgefäßes um.
- 6 Bei einem Druck von 10^{-4} Torr lag die Produktverteilung bei 1 : 2.5 : 2.5. Dies kann als Hinweis gelten, daß die Produktverteilung druckabhängig ist.
- 7 Struktur von 117 nicht ganz gesichert.

Bei der thermischen Isomerisierungen von 47, 50 und 51 entsteht zusätzlich noch etwas Polymer.



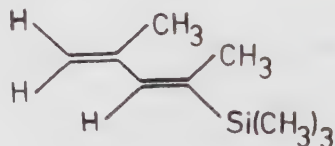
60

60a: R = Br

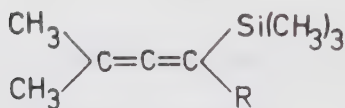
60b: R = Cl

60c: R = $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$

60d: R = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$



117



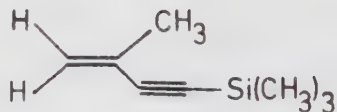
116

116a: R = $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$

116b: R = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$

116c: R = PhS

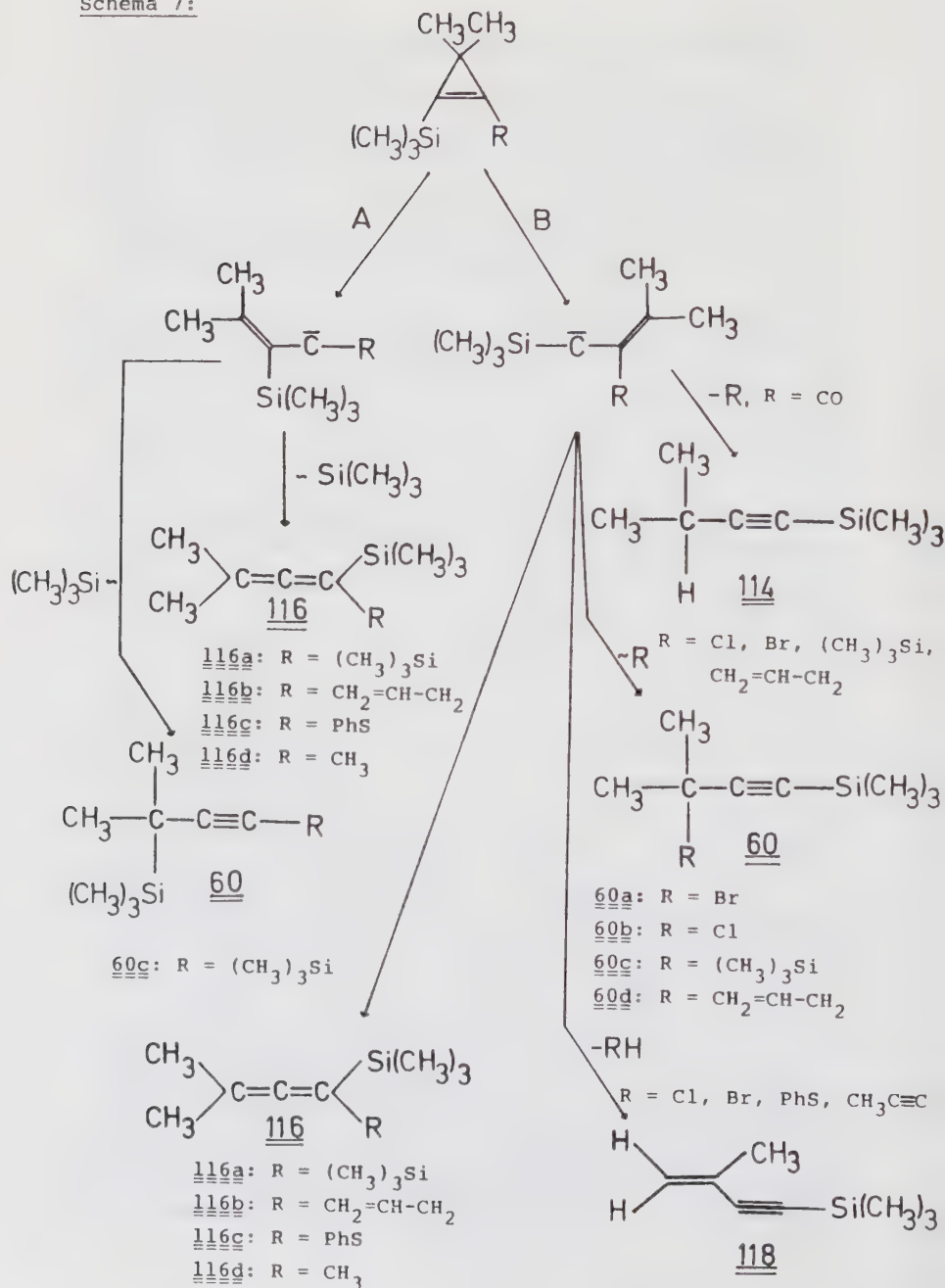
116d: R = CH_3



118

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte auf Grund ihrer spektroskopischen Daten. Soweit bekannt stimmen die gefundenen Werte mit denen der Lit. überein. Die Umlagerungen erfolgten in allen Fällen bis auf 41 quantitativ. Wie bei den thermischen Isomerisierungen, die unter 10.3. beschrieben sind, ergibt sich auch hier kein einheitliches Bild. Bis auf die Carbonsäure 54 ergeben sich immer Produktgemische aus Alkinen und Allenen. Auffällig ist, daß einige Verbindungen bei der thermischen Isomerisierung Fragmentierungen eingehen können und kleinere Moleküle wie Kohlendioxid, Thiophenol, Propin und Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff abspalten, was bei unterschiedlichem Ausgangsmaterial zu gleichen Produkten führt. Bei der thermischen Isomerisierung kann es auch hier prinzipiell zu zwei verschiedenen Ringöffnungen kommen. Da eine Präferenz einer Bindungsbrechung, die auf Grund einer höheren Substitution zu Stande kommt, wie sie z. B. von Streeper und Gardener¹⁵¹, sowie Bergman und Mitarbeiter¹⁵⁴ beobachtet wurde, hier nicht möglich ist, so müssen elektronische Gründe den Ausschlag für eine bestimmte Bindungsbrechung geben. Welcher Weg A oder B im Schema 7 beschritten wird, oder ob beide Ringöffnungen gleichzeitig erfolgen, kann nicht entschieden werden. Im Gegensatz zum Weg A könnte der Weg B der Bildung aller Produkte gleichzeitig Rechnung tragen. Er kann am sinnvollsten die Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoff, Kohlendioxid, Thiophenol und Propin erklären, die zumindest bei 60a nicht aus dem Produkt, sondern aus der Zwischenstufe erfolgen muß, da die Verbindung bei Raumtemperatur oder mäßigem Erwärmen auf 50° C ohne Veränderung, d. h. Chlorwasserstoff-Abspaltung haltbar ist. Der Einfluß der Trimethylsilyl-Gruppe auf die Schwächung einer Bindung sollte sich bei allen Verbindungen gleich auswirken. Wenn der Rest R keine dominierende Rolle einnimmt und spezifisch eine andere Bindung schwächt, so heißt es, daß bei den obigen Verbindungen stets die C-C-Bindung gespalten wird, der die Trimethylsilyl-Gruppe benachbart

Schema 7:



ist. Daraus läßt sich folgern, daß die Trimethylsilyl-Gruppe auch bei tetrasubstituierten Cyclopropenen dieses Typs die C-C-Bindung schwächt, der sie benachbart ist. Gleiches wurde schon unter 10.3. für 23 und 31 gefunden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei allen thermischen Isomerisierungen von 1-R-2-R'-3,3-Dimethylcyclopropen im allgemeinen mehrere Produkte gebildet werden, die sich von Carbenen als Zwischenstufe ableiten lassen. Eine Ausnahme bilden lediglich 23 und 31, sowie unter bestimmten Bedingungen 26 und 27, die nur zu einem einzigen Produkt führen. Bisher in der Lit. beschriebene Experimente ergaben immer ein Produktgemisch aus mehreren Verbindungen.

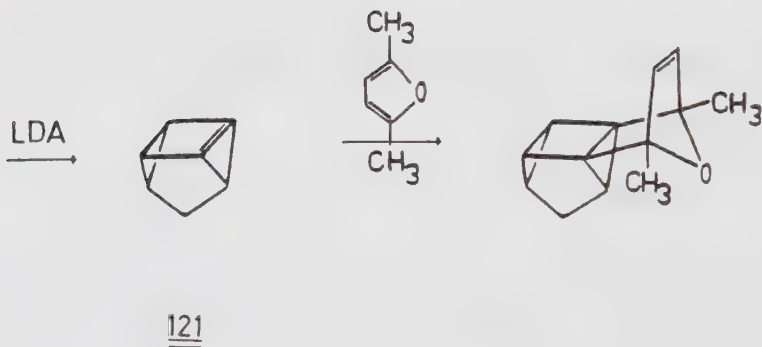
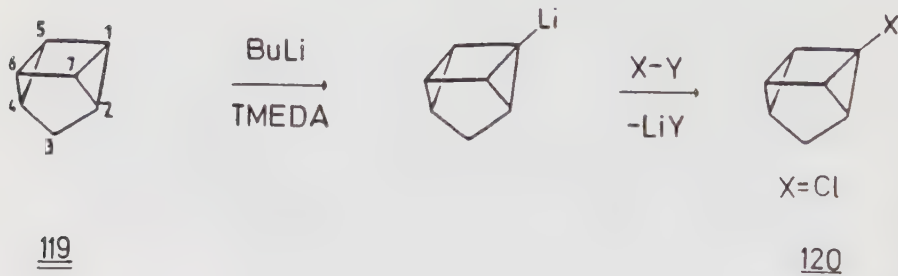
11. Versuche zur Darstellung von substituierten Tricyclo-

[3.1.0.0^{2,4}]hexanen

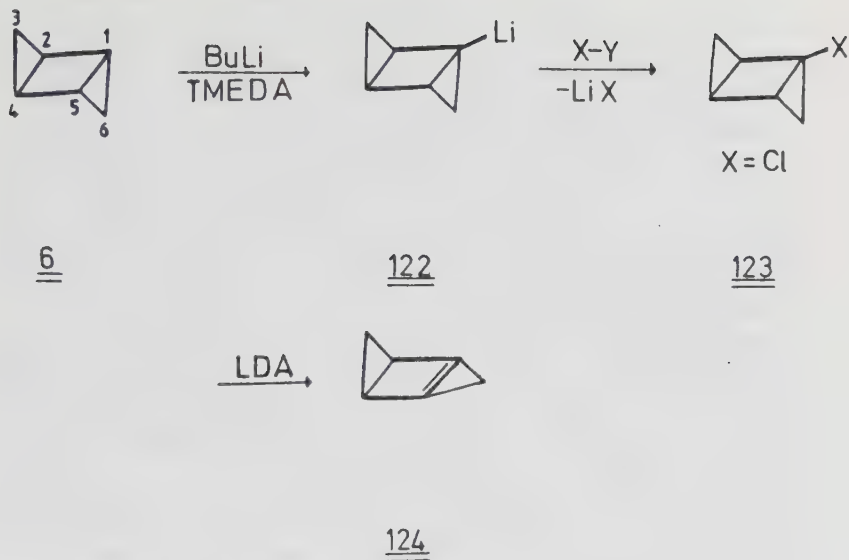
11.1. Allgemeines

Viele Cyclopropene gehen formale [2+2]-Cycloadditionen ein. Es bilden sich Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexane 6. Eine konzertierte [2+2]-Cycloaddition ist nach dem Woodward/Hoffmann-Regeln verboten¹⁵⁷. Es sind zahlreiche photochemisch oder katalytisch induzierte Cycloadditionen bekannt¹⁷. Cyclopropene, die einen guten radikalstabilisierenden Substituenten besitzen, bilden die Dimeren schon bei Raumtemperatur¹⁷. Große sterisch anspruchsvolle Gruppen am C-3 behindern die Cyclodimerisierung^{17,158}. Beim Quadricyclan 119, das ebenfalls die Bicyclo[2.1.0.]pentan-Einheit enthält, konnte die Acidität zur Funktionalisierung der 1-Position genutzt werden. Durch Einwirkung einer starken Base auf das 1-Chlorquadricyclan 120 konnte das 1,7-Dehydroqua-

dricyclan 121 als kurzlebige, hochreaktive Zwischenstufe durch Diels-Alder-Abfangreaktionen mit verschiedenen 1,3-Dienen eindeutig nachgewiesen werden¹⁵⁹.



Es erschien aussichtsreich, 6 zu funktionalisieren. Die Behandlung des 1-Chlortricyclohexans 123 sollte zum hochreaktiven Tricyclohexen 124 führen, das mit Hilfe von Diels-Alder-Reaktionen nachzuweisen wäre.

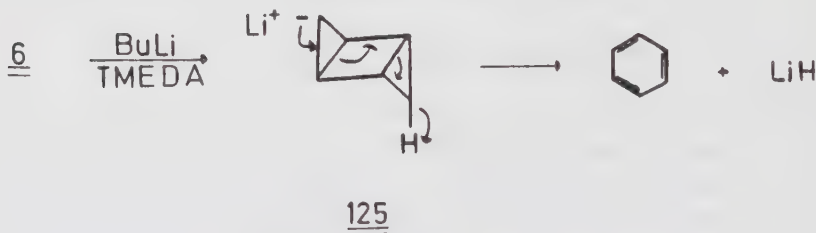


11.2. Versuche zur Darstellung von Tricyclo[3.1.0.0^{4,2}]-

hex-1(5)-en (124)

6 ließ sich durch BuLi/TMEDA oder BuLi/KO-t-Bu nur äußerst langsam metallieren. Erst nach mehr als fünf Tagen war etwa 50% Umsatz erreicht. Bei der Basenbehandlung entstehen drei Verbindungen in unterschiedlicher Geschwindigkeit, von denen nur eine als Benzol identifiziert werden konnte. Eine gaschromatographische Trennung des Produktgemisches gelang nicht. Man kann also 6 in 1-Position nicht in ausreichendem Maße metallieren. Das mit sehr mäßiger Geschwindigkeit gebildete Anion verändert sich. Es ist sicherlich nicht auszuschließen, daß die Base auch an den weniger aciden Position 3 und 3' bzw. 6 und 6' angreift. Jedoch scheint eine gewisse Position bevorzugt metalliert

zu werden. Ob das Anion 122 spontan umlagert und somit nicht existenzfähig ist, konnte nicht geklärt werden. Einen Deuterierungsgrad auf Grund der Analyse des Massenspektrums anzugeben, wäre rein spekulativ, da der entsprechende Massenpeak von den unbekannten Substanzen herühren könnte. Der gemessene Wert von ca. 5% liegt zudem noch fast innerhalb der Fehlergrenze des mir zugänglichen Spektrums. Die Bildung des Benzols ist unklar. Es entsteht wahrscheinlich nicht aus einer Umlagerung des Anions 122 zum Cyclohexadienyl-Lithium, das zu Benzol und Cyclohexen disproportionieren würde¹⁶⁰. Dies zeigte auch ein Kontrollversuch, bei dem Cyclohexa-1,3-dien mit BuLi/TMEDA unter gleichen Bedingungen wie auch das Tricyclohexan 6 metalliert wurde. Cyclohexen war gemäß ¹H-NMR-Spektrum im Reaktionsgemisch nicht enthalten. Falls die Metallierung in 3-Position erfolgen würde, könnte folgender Prozess ablaufen:



Das in 1-Position metallierte 6 ist stabiler und lagert sich erst langsamer um. Ob das Hydrid als Lithiumhydrid abgespalten oder auf ein anderes Molekül übertragen wird, ist nicht klar. Falls 125 als Reduktionsmittel wirkt, könnte es für das Auftreten des dritten Produktes verant-

wortlich sein. Für obigen Mechanismus spricht der Gewinn der Mesomerieenergie des Aromaten, sowie die Aufhebung der Ringspannung für die beiden Cyclopropan-Einheiten und für das Cyclobutan. Vermutlich ist die Umwandlung von 125 nach den Regeln der Orbital-Symmetrie als energetisch günstig einzustufen. Gegen diesen Mechanismus spricht, daß elektrocyclische Reaktionen immer unwahrscheinlicher werden, je mehr Bindungen beteiligt sind. Außerdem ist das Hydrid keine gute Austrittsgruppe. Somit ist der Weg über Metallierung und Einführung eines Halogens mit anschließender HX-Eliminierung zur Erzeugung von 124 nicht gangbar. Ein alternativer Weg dazu wäre die Dimerisierung von Cyclopropenen, die schon funktionelle Gruppen enthalten, die sich zur Eliminierung eignen. Besonders 26, 27 und 48 sind dazu prädestiniert. Während angeregte Singulettzustände von Cyclopropenen gewöhnlich zur Brechung einer σ -Bindung des Dreirings führen, geben Triplet-angeregte Dreiringe hohe Ausbeuten an Cyclopropan-Dimeren¹⁶¹. Berechnungen zeigen, daß Triplet-angeregte Cyclopropene eine Ringöffnungsbarriere von 13 kcal/mol besitzen, womit sich das unterschiedliche Verhalten von angeregten Singulett- bzw. Triplet-Cyclopropenen erklären läßt¹⁶². Auch Komplexe wurden schon erfolgreich zur Dimerisation eingesetzt.

27 und 48 wurden bei tiefer Temperatur in sauerstofffreiem Tetrachlorkohlenstoff mit Benzophenon als Sensibilisator bestrahlt und die Reaktion im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt. Es konnte in keinem Fall ein Tricyclohexan beobachtet oder isoliert werden. Ursachen sind dafür bei 48 wahrscheinlich sterischer Natur, da die Dimerisierung gegenüber sterischen Faktoren sehr empfindlich ist¹⁵⁸. Bei 27 sollten dagegen sterische Gründe nicht ausschlaggebend sein, da es schon gelungen ist, z. B. das Trimethylcyclopropan 16 zu dimerisieren¹¹⁷. Vermutlich ist hier der angeregte Tripletzustand wegen des Schweratomeffekts des

Broms zu kurzlebig, die Intersystem-Crossing ist erheblich erleichtert und die Lebensdauer reicht zur bimolekularen Reaktion nicht aus. Die gefundenen Produkte waren die Alkine 36b und 60a zusammen mit etwas Polymer. Gleiche Produkte wurden bei der Verwendung von Palladium(II)chlorid und Bortrifluorid-Etherat als Dimerisierungskatalysatoren gefunden. Die Umlagerung war zum Großteil beschleunigt im Vergleich zur langsameren Isomerisierung bei Raumtemperatur.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Physikalische Meßgeräte

^1H -NMR-Spektren:

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem A 60, EM 360 der Firma Varian, dem WP 80 CW der Firma Bruker und dem FX 90 der Firma Jeol aufgenommen. Alle Spektren wurden mit Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard gemessen.

^{13}C -NMR-Spektren:

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem XL 100 der Firma Varian, dem WP 80 FT, WP 200 FT und WP 400 FT der Firma Bruker, sowie dem FX 90 der Firma Jeol aufgenommen. Alle Spektren wurden mit Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard gemessen; bei Spektren mit silylsubstituierten Cyclopropenyl-Anionen diente Deuteriobenzol (C_6D_6) als innerer Standard. Die Aufnahme der Spektren erfolgte zwischen -78°C und $+32^\circ\text{C}$; im Normalfall, wenn nicht anders angegeben, bei $+32^\circ\text{C}$. Die Temperatur wurde mit einem Thermowiderstand gemessen.

^6Li -Spektren:

^6Li -Spektren wurden mit dem FX 90 der Firma Jeol aufgenommen. Die Spektren wurden gegen einen externen Standard, Lithiumchlorid, 1 molar in D_2O , vermessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte zwischen -70°C und $+28^\circ\text{C}$.

IR-Spektren:

Die IR-Spektren wurden mit dem Modell 125 der Firma Perkin-Elmer und dem IR-IFS 45 der Firma Bruker aufgenommen.

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden auf dem Spektrometer MS 902 der Firma AEI registriert; relative Intensitäten (in %) in Klammern, M^+ Molekülpeak.

1.2. Lösungsmittel und Arbeitsweise mit Lithiumorganylen

Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von Bunge und Weissberger¹⁶³ absolutiert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff gehandhabt. Bei Verwendung als NMR-Solvens für Lithium-Alkyle destillierte man direkt vor der Verwendung Tetrahydrofuran (THF) von Lithiumaluminiumhydrid ab. Glaswaren und Apparaturen, die für Metallierungen benutzt werden sollten, wurden bei 80° C im Trockenschrank ausgeheizt. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Lithium-Alkylen wurden alle Gerätschaften im Vakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Als Schutzgas für die metallorganischen Umsetzungen diente nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde.

1.3. Pyrolyseapparatur

Die Pyrolyseapparatur bestand aus einem Röhrenofen (Länge = 35 cm, Durchmesser = 3.8 cm), in den eine Glasspirale aus Duranglas mit 25 Windungen gesteckt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Hg-Thermometers in der Mitte des Ofens vor der Thermolyse.

1.4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

n-Butyllithium (BuLi) wurde von der Metallgesellschaft AG in 1.6 m Lösung in n-Hexan erworben. ⁶Lithium (96.1 % isotonenrein) stammte von Union Carbide, Oakridge und Kalium-t-butylat (KO-t-Bu) von Dynamit Nobel. Weitere Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Janssen, der Fluka AG oder von Merck bezogen.

2. Synthese wichtiger Ausgangsmaterialien

Die Herstellung von 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan (9)¹⁸, 1-Brom-2,2-dimethylcyclopropan (10)¹⁹, 3,3-Dimethylcyclopropan (11)²⁰, 1,3,3-Trimethylcyclopropan (16)²², Tetrakis-[iodo-(tri-n-butylphosphin)kupfer(I)] (17)²³, Kupferbromid-Dimethylsulfid-Komplex (18)²⁴ und Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]-hexan (6)²⁵ erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

Diisopropylamid (LDA) wurde bei -78° C aus Diisopropylamin und BuLi hergestellt. Nach dem Auftauen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wasserfreiem Lösungsmittel aufgenommen.

Tri-n-butylzinnhydrid wurde aus käuflichem Tri-n-butylzinnchlorid oder aus dem bei den Reaktionen entstehenden Bromid gemäß der Lit.¹⁶⁴ erhalten.

2.1. Herstellung von [⁶Li]Butyllithium (Bu⁶Li)

Die Herstellung von Bu⁶Li erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Seebach¹³. In einem ausgeheizten 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wurden unter Schutzgasatmosphäre 30 ml mit Stickstoff gesättigtem Hexan vorgelegt. Hierzu gab man 1.20 g ⁶Li-Metall (0.20 mol, 96.1 % isotopenrein), das zuvor in Petrolether in kleine Stücke geschnitten worden war. Die Apparatur wurde auf 30° C erwärmt und unter Rühren wurden 9.25 g (0.98 mol) Butylchlorid so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur nie 30° C überstieg. Das Zutropfen erforderte ca. 3 h. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Tropftrichter gegen eine im Vakuum ausgeheizte und mit Stickstoff belüftete Schlenkfritte ausgetauscht und das violette Reaktionsgemisch durch die Glasfritte (G3) filtriert. Den Rückstand wusch man zweimal mit je 10 ml Hexan. Das klare Filtrat wurde im vorgewogenen Kolben im Vakuum eingedampft (5x10⁻² Torr), der Kolbeninhalt zurückgewogen und die gewünschte Molarität mit Hexan eingestellt.

2.2. 3-Methyl-3-phenylcyclopropen (12)

Die Darstellung von 12 erfolgte in Anlehnung an die Lit.¹⁸. 77.1 g (359.5 mmol) 1-Brom-2-phenylcyclopropan¹⁸ wurden bei 20° C langsam zu 41.0 g (366.0 mmol) KO-t-Bu in 100 ml DMSO zugetropft. Nach 2 h Rühren bei gleicher Temp. wurde mit 100 ml Wasser hydrolysiert und zweimal mit Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat (MgSO₄) getrocknet und nach Entfernen des Pentans bei 5×10^{-2} Torr und 35° - 38° C destilliert. Ausbeute: 28.8 g (62 %; Lit.¹⁸ 59 %).

IR (Film): 1636 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.60 (s; 3 H), 7.03 (m; 5 H), 7.14 (s; 2 H).

Diese Daten stimmen mit denen der Lit.¹⁸ überein.

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 21.60 (s; C-3), 25.38 (q; CH₃), 115.31 (d; C-1/2), 124.82 (d; C-Ph), 125.88 (d; C-Ph), 127-97 (d; C-Ph), 149.45 (s; C-Ph).

MS (70 eV): m/e = 130 (100 %, M⁺), 129 (73), 128 (43), 115 (82, M⁺-CH₃), 77 (9, Ph), 64 (18), 51 (14), 39 (9).

Beim Versuch, 12 bei 12 Torr zu reinigen, destillierte 12 bei einer Badtemp. bis 125° C zum Teil über. Im Destillationskolben fielen dabei farblose Kristalle aus, die aus dem Isomerenpaar exo, endo- und exo, exo-2,5-Dimethyl-2,5-diphenyltricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (13 bzw. 14) bestanden. In Methanol ist 13 weniger gut löslich als 14.

Spektroskopische Daten von 13:

IR (Film): 3060, 3036, 3020, 2995, 2955, 2920, 1597, 1576, 1494, 1460, 1443, 1440, 1386, 1068, 1050, 1040, 1030, 908, 852, 777, 759, 752, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.59 (s; 6 H), 1.82 (s; 4 H), 7.25 (m; 10 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.57 (q; CH₃), 28.62 (d; C-1/2/4/5), 44.77 (s; C-3/5), 126.00 (d; C-Ph), 128.06 (d; C-Ph), 128.18 (d; C-Ph), 145.51 (s; C-Ph).

MS (70 eV): $m/e = 260$ (100 %, M^+), 245 (75, $M^+ - CH_3$), 230 (58, $M^+ - 2 CH_3$), 215 (40), 167 (45), 155 (60), 142 (62), 131 (46), 115 (50), 105 (95), 91 (50), 77 (32, Ph).

$C_{20}H_{20}$ (260.39): Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.16 H 7.70

Spektroskopische Daten für 14:

IR (Film): 3022, 2962, 1567, 1488, 1440, 1363, 1062, 1048, 1018, 850, 758, 696 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): $\sigma = 1.00$ (s; 6 H), 1.34 (s; 4 H), 7.18 (m; 10 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\sigma = 24.32$ (q; CH_3), 30.93 (d; C-1/2/4/5), 47.25 (s; C-3/5), 125.85 (d; C-Ph), 127.52 (d; C-Ph), 129.49 (d; C-Ph), 143.13 (s; C-Ph).

MS (70 eV): $m/e = 260$ (74 %, M^+), 245 (50, $M^+ - CH_3$), 230 (42, $M^+ - 2 CH_3$), 215 (27), 167 (35), 155 (50), 142 (56), 131 (42), 115 (46), 105 (100), 91 (49), 77 (35), 65 (44), 57 (21), 39 (7).

$C_{20}H_{20}$ (260.39): Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.10 H 7.72

3. Herstellung der Mono- und Dianionen von Cyclopropenen

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Mono- und

Dianionen

4.0 bis 9.0 mmol der Cyclopropene wurden in einen 20-ml-Schlenkkolben bei -78°C einkondensiert bzw. bei Raumtemp. abgefüllt und in 1 ml Solvens gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -40°C bis -50°C abgekühlt, für die Darstellung der Monoanionen eine äquimolare Menge an BuLi in Ether bzw. THF, für die Strukturuntersuchungen der Monoanionen die entsprechende Menge Bu^6Li in 10proz. Unterschluß und für die Dianionen die zweifache Menge an Base

langsam zugetropft und bei gleicher Temp. ca. 15 min lang gerührt. Instabile Anionen wurden anschließend bei gleicher Temp. in ein in einem gekühlten, vorher im Vak. ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten Schlenkrohr befindlichen ^{13}C -NMR-Rohr abgefüllt. Bei stabilen Anionen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gebracht, bevor die Probe umgefüllt wurde. Schließlich wurden 0.5 ml C_6D_6 und 1 Tropfen TMS als innerer Standard zugegeben (TMS nicht bei Cyclopropenen, die eine Trimethylsilyl-Gruppe enthielten). Die Metallierungen der Cyclopropene verliefen im allgemeinen so glatt, daß in den NMR-Spektren der lithiierten Verbindungen eine Zuordnung zumindest bei den meisten stabilen Anionen problemlos gelang. Manche Signale waren zum Teil von Lösungsmittelbanden verdeckt. Auf eine Isolierung und Reinigung der Anionen konnte verzichtet werden. Bei den Anionen mit 12 als Grundkörper fiel bei tiefer Temp. im allgemeinen ein Niederschlag aus, der sich mit Ausnahme der Dianionen bei Raumtemp. wieder auflöste. Für präparative Zwecke wurden die Ansätze entsprechend vergrößert und die Elektrophile schon bei tiefer Temp. zuge-
tropft.

3.2. 1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen (11a)

^1H -NMR (Et_2O): $\delta = 1.19$ (s; 6 H), 7.95 (s; 1 H).

(THF): $\delta = 1.12$ (s; 6 H), 7.83 (s; 1 H).

(THF/HMPT): $\delta = 1.19$ (s; 6 H), 7.12 (s; 1 H).

^{13}C -NMR (Et_2O): $\delta = 11.90$ (s; C-3), 31.56 (q; CH_3), 144.54 (d; C-2), 166.26 (s; C-1).

(THF): $\delta = 12.12$ (s; C-3), 32.23 (q; CH_3), 143.15 (d; C-2), 166.26 (s; C-1).

(THF/HMPT): $\delta = 33.76$ (q; CH_3), 143.15 (d; C-2), 174.24 (s; C-1) (Me8temp.: -68°C).

Tieftemperaturmessungen mit ^6Li bei -74°C (Lösung ≈ 1.7 m):
 $\delta(\text{C-1}) = 165.54$ (septet; (^{13}C - ^6Li)J = 6.4 Hz,

$\delta(\text{C-1}) = 166.95$ (septet; ($^{13}\text{C-}^6\text{Li}$) $J = 6.1$ Hz,
 $= 167.28$ (quintet, ($^{13}\text{C-}^6\text{Li}$) $J = 9.0$ Hz.

$^6\text{Li-NMR}$ (THF): $\delta = -1.62$ (Me δ temp.: 29 $^\circ$ C).

(THF/HMPT): $\delta = -1.95$ (Me δ temp.: 29 $^\circ$ C).

3.3. 1,2-Dilithio-3,3-dimethylcyclopropen (11b)

$^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = 0.86$ (s; 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 31 - 38$ (CH $_3$), 180 - 193 (C-1/2).

$^6\text{Li-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = -0.37$.

3.4. 1-Lithio-3-methyl-3-phenylcyclopropen (12a)

$^1\text{H-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 1.48$ (s; 3 H), 6.94 (m; 5 H), 7.47 (s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 19.17$ (s; C-3), 27.75 (q; CH $_3$), 122.58 (d; C-Ph), 125.85 (d; C-Ph), 127.67 (d; C-Ph), 131.72 (s; C-2), 152.85 (s; C-Ph), 156.47 (s; C-1).

3.5. 1-Lithio-2,3,3-trimethylcyclopropen (16a)

$^1\text{H-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 1.17$ (s; 6 H), 2.03 (s; 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 13.36$ (q; CH $_3$ -C $_2$), 29.56 (q; CH $_3$ -C $_3$), 144.30 (s; C-2), 149.57 (s; C-1).

3.6. 1-Lithio-2,3-dimethyl-3-phenylcyclopropen (24a)

$^1\text{H-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 1.43$ (s; 3 H-C $_3$), 1.90 (s; 3 H-C $_2$), 6.95 (m; 5 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Et $_2$ O): $\delta = 11.54$ (q; CH $_3$ -C $_2$), 25.50 (q; CH $_3$ -C $_3$), 122.22 (d; C-Ph), 125.40 (d; C-Ph), 128.00 (d; C-Ph), 135.12 (s; C-2), 140.21 (s; C-1), 155.47 (s; C-Ph).

3.7. 1-Lithio-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (23a)

$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.27$ (s; 9 H), das Methylsignal liegt unter dem Methylsignals des Lösungsmittels.

(THF): $\delta = 0.15$ (s; 9 H), 1.13 (s, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF): $\delta = 0.03$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 32.65 (q; CH_3), 140.96 (s; C-2), 187.87 (s; C-1) (Meßtem.: -22°C).

Tieftemperaturmessung bei -75.2°C mit ^6Li (THF; Lösung ca. 1.6 m):

$\delta(\text{C-1}) = 189.02$ (quintet; $(^{13}\text{C-}^6\text{Li})\text{J} = 9.4\text{ Hz}$).

3.8. 1-Lithio-2-trimethylsilyl-3-methyl-3-phenylcyclopropen (25a)

$^{13}\text{C-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.27$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 27.81 (q; C-3), 165.62 (s; C-1).

4. Funktionalisierung von 1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen (11a)

4.1. 1-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (23)

Zu 22.6 mmol 11a in 15 ml Ether wurden bei ca. -40°C 2.66 g (22.6 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch im Laufe von ca. 30 min auf Raumtemp. gebracht und weitere 30 min bei gleicher Temp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser bei 0°C wurde die wäßrige Phase zweimal mit wenig Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers bei 0°C und 30 Torr wurde das Produkt 23 bei 30°C und 12 Torr in eine Kühlfalle einkondensiert. Die Ausbeute betrug 2.70 g (85 %).

Man kann auch das Reaktionsgemisch destillieren und erhält 23 bei 81°C /Normaldruck als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 2962, 2928, 2858, 1668 (C=C), 1248, 852, 836, 755, 705 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.11 (s; 9 H), 1.09 (s; 6 H), 7.80 (s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.42 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 16.93 (s; C-3), 28.81 (q; CH_3), 134.15 (s; C-1), 136.54 (d; C-2), ($^{13}\text{C}_2$ - ^1H)J = 219.9 Hz.

MS (70 eV): m/e = 140 (15 %, M^+), 125 (20, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 83 (26), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (13), 45 (13), 43 (13).

$\text{C}_8\text{H}_{16}^{28}\text{Si}$: Ber. 140.10213 Gef. 140.103 (MS)

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$ (140.3): Ber. C 68.49 H 11.49
Gef. C 67.92 H 11.27

4.2. 1-Chlor-3,3-dimethylcyclopropen (26)

Darstellung in Ether:

27.2 mmol 11a in 15 ml Ether wurden zu einer Suspension von 5.19 g (27.2 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid (TosCl) in 20 ml Ether bei -10°C zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei gleicher Temp. wurde mit 10 ml Eiswasser hydrolysiert, die wäßrige Phase zweimal mit wenig Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge wurden über MgSO_4 getrocknet. Den Ether entfernte man in Vak. bei -20°C weitgehend. Durch mehrmaliges Umkondensieren läßt sich 26 in Ether anreichern.

Ausbeute: 1.11 g (40 %).

Aus dem abgezogenen Ether läßt sich noch eine weitere Fraktion gewinnen.

IR (Film): 2963, 2920, 2855, 1708 (C=C), 1451, 1367, 1283, 1168, 945, 848, 692 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.26 (s; 6 H), 6.98 (s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.72 (s; C-3), 26.41 (q; CH_3), 113.74 (d; C-2), 129.36 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 102 (78 %, M^+), 67 (100), 57 (43), 56 (39), 43 (35), 39 (39).

$C_5H_7^{35}Cl$: Ber. 102.0236 Gef. 102.024 (MS)

Zur Darstellung von lösungsmittelfreiem 26 verwendet man Dimethylether als Solvens zur Durchführung der Reaktion:

17.6 mmol 11a wurden gemäß 3.1. hergestellt. Nach Entfernen der Hauptmenge des Ethers wurde der Rückstand bei 10^{-4} Torr 20 min lang getrocknet. Anschließend wurden ca. 10 ml Dimethylether bei $-78^{\circ}C$ einkondensiert und 3.34 g (17.9 mmol) TosCl zugegeben und bei ca. $-40^{\circ}C$ 3 h lang gerührt. Zum Entfernen des Lösungsmittels wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. gebracht. Das Produkt wurde anschließend bei 12 Torr in eine Kühlfalle destilliert. Das 1H -NMR-Spektrum des Kondensats zeigte sehr reines 26. Die Ausbeute betrug 0.50 g (28 %).

4.3. 1-Brom-3,3-dimethylcyclopropen (27)

Zu einer Suspension von 6.39 g (27.2 mmol) p-Toluolsulfonylbromid (TosBr) in 10 ml Ether wurden bei $-10^{\circ}C$ 27.2 mmol 11a in 10 ml Ether langsam zugetropft und ca. 40 min bei gleicher Temp. gerührt. Nach der Hydrolyse mit 10 ml Wasser wurde die wäßrige Phase dreimal mit wenig Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen trocknete man über $MgSO_4$ bei $0^{\circ}C$. Bei $-20^{\circ}C$ und 12 Torr wurde der Ether weitgehend entfernt und das Produkt zusammen mit dem restlichen Lösungsmittel in eine Kühlfalle gezogen. Benötigte man lösungsmittelfreies Cyclopropen, so ließ sich der Ether auch vollständig entfernen. Aus dem abgezogenen Solvens konnte eine weitere Fraktion gewonnen werden. Während der gesamten Aufarbeitung war es unbedingt nötig, daß das Produkt wegen seiner thermischen Instabilität auf $0^{\circ}C$ gehalten wurde. Die Umlagerungsgeschwindigkeit war dann klein. Ausbeute (1.Fraktion): 1.31 g (33 %).

IR (Film): 2970, 2920, 2855, 1692 (C=C), 1453, 1377, 1283, 944, 698 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.32 (s; 6 H), 7.37 (s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.69 (s; C-3), 25.76 (q; CH_3), 116.55 (s; C-1), 121.07 (d; C-2), ($^{13}\text{C}_2$ - ^1H)J = 227.5 Hz.

MS (70 eV): m/e = 148/146 (39 %, M^+), 74 (39), 67 (90, M^+ -Br), 59 (57), 45 (39), 31 (100), 29 (42).

$\text{C}_5\text{H}_7^{79}\text{Br}$: Ber. 145.97313 Gef. 145.976 (MS)

4.4. 1-Prop-2-enyl-3,3-dimethylcyclopropen (28)

Zu 16.3 mmol 11a in 10 ml Ether wurden 1.97 g (16.3 mmol) Allylbromid in 5 ml Ether und 0.75 ml THF bei ca. -30°C zugetropft und ca. 30 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die organische Phase fünfmal mit je 5 ml Wasser ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Der Ether wurde bei -20°C im Wasserstrahlvak. entfernt und das Produkt bei gleichem Druck und 30°C in eine Kühlfalle destilliert. Aus dem abgezogenen Lösungsmittel kann noch eine zweite Fraktion gewonnen werden.

Ausbeute an 28 (1. Fraktion): 0.75 g (42 %).

IR (Film): 3082, 2962, 2931, 2858, 1759 (C=C), 1642 (Allyl-C=C), 1456, 1423, 1378, 1365, 1179, 992, 954, 913, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.12 (s; 6 H), 3.13 (m; 2 H), 5.01 (m; 2 H), 5.82 (m; 1 H), 6.78 (s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.51 (s; C-3), 27.41 (q; CH_3), 29.74 (t; $-\text{CH}_2-$), 113.28 (d; $-\text{CH}=\text{)$, 115.86 (t; $=\text{CH}_2$), 133.09 (s; C-1), 134.27 (d; C-2).

MS (70 eV): m/e = 107 (16 %, M^+), 93 (84), 91 (51), 79 (29), 77 (57), 56 (69), 55 (47), 41 (100, Allyl).

C_8H_{11} : Ber. 107.086 Gef. 107.084 (MS)

4.5. 3,3-Dimethylcyclopropen-1-yl-diisopropylmethanol (30)

Zu 17.6 mmol 11a in 5 ml THF wurden bei -78°C 2.01 g (17.6 mmol) Diisopropylketon in 5 ml THF langsam zuge-

tropft; man ließ die Mischung über Nacht auf Raumtemp. kommen. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die wäßrige Phase dreimal mit etwas Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge wurden über MgSO_4 getrocknet. Destillation bei 12 Torr und einer Badtemp. bis 58°C lieferten 2.02 g (63 %) 30 als farbloses Öl.

IR (Film): 3496, 2967, 2877, 1735 ($\text{C}=\text{C}$), 1468, 1383, 1340, 1283, 1175, 1152, 1133, 1103, 985, 964, 950, 721 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (d; 6 H), 0.96 (d; 6 H), 1.18 (s; 6 H), 1.88 (sept.; 2 H), 6.99 (s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.05 (d; CH), 17.39 (q; CH_3 isoprop.), 17.71 (q; CH_3 isoprop.), 21.66 (s; C-3), 28.14 (q; CH_3), 81.57 (s; COH), 116.52 (d; C-2), 137.54 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 182 (3 %, M^+), 167 (13, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 139 (20), 129 (100), 115 (43), 111 (28), 85 (26), 71 (10), 69 (70), 57 (32), 55 (43), 43 (87, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$: Ber. 182.16706 Gef. 182.166 (MS)

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182.3): Ber. C 79.06 H 12.16
Gef. C 78.99 H 12.26

4.6. Bis-(3,3-dimethylcyclopropenyl)dimethylsilan (31)

Zu 78.5 mmol 11a in 15 ml Ether wurden bei ca. 0°C 2.53 g (39.3 mmol) Dimethyldichlorsilan in 10 ml Ether zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden 10 ml Wasser zugegeben. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Auszüge trocknete man anschließend über MgSO_4 . Destillation bei 5×10^{-2} Torr und einer Badtemp. bis 50°C lieferte eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft langsam hellgelb verfärbte. Die Ausbeute an 31 betrug 6.34 g (84 %).

IR (Film): 2982, 2937, 2858, 1670 ($\text{C}=\text{C}$), 1367, 1258, 850, 781, 713, 667 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.31 (s; 6 H), 1.17 (s; 12 H), 7.97 (s; 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.73$ (q; $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.66 (s; C-3), 28.77 (q; CH_3), 132.28 (s; C-1), 138.22 (d; C-2).

MS (70 eV): $m/e = 192$ (6 %, M^+), 177 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 149 (14), 137 (51), 123 (74), 109 (20), 97 (31), 83 (83), 75 (23), 73 (23), 59 (31), 43 (23).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}^{28}\text{Si}$: Ber. 192.13343 Gef. 192.134 (MS)

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Si}$ (192.34): Ber. C 74.92 H 10.48

Gef. C 75.46 H 10.46

4.7. 1-Phenylthio-3-methylbuta-1,2-dien (33a) aus 11a

Zu 21.3 mmol 11a in 15 ml Ether wurden bei ca. 10°C 4.37 g (20.0 mmol) Diphenyldisulfid in 25 ml Ether zuge-
tropft und anschließend bei Raumtemp. über Nacht gerührt.
Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde die wäßrige Phase drei-
mal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen
Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Abziehen des
Lösungsmittels wurde 33a durch Kurzwegdest. bei 5×10^{-2}
Torr/ 60°C gereinigt.

Ausbeute: 2.03 g (54 %).

IR (Film): 3088, 2990, 2940, 2910, 1950 ($\text{C}=\text{C}$), 1580,
1476, 1437, 1187, 1085, 732, 684 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.72$ (d; 6 H, $J = 2.5$ Hz), 5.72 (sept.;
1 H, $J = 2.5$ Hz), 7.31 (m; 5 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.35$ (q; C-4), 84.11 (d; C-1), 110.71
(s; C-3), 126.21 (d; C- Ph_p), 128.79 (d; C- Ph_m), 129.24 (d;
C- Ph_o), 136.24 (s; C-Ph), 203.02 (s; C-2).

MS (70 eV): $m/e = 176$ (77 %, M^+), 161 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 143
(20), 128 (27), 110 (67), 103 (23), 99 (23), 67 (60), 65
(37), 57 (27), 41 (73), 39 (60).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}^{28}\text{Si}$: Ber. 176.06587 Gef. 176.0677 (MS)

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Si}$ (176.3): Ber. C 74.96 H 6.82

Gef. C 74.56 H 6.74

4.8. Tris-(3,3-dimethylcyclopropenyl)carbinol (34)

25.7 mmol 11a in 10 ml Ether wurden bei -40°C vorgelegt. Dazu wurden 3.31 ml einer 1.93 M Lösung von Phosgen in Toluol (12.9 mmol) langsam zugetropft, ca. 15 min bei gleicher Temp. gerührt und auf Raumtemp. gebracht. Nach weiteren 30 min Rühren wurde bei 0°C mit 2 N Natronlauge hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man bei $60^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$ (Bad) und 10^{-4} Torr 0.30 g (15 %) eines Produktes, das als Carbinol 34 identifiziert werden konnte.

Auch bei inverser Zugabe und einer Temp. von -78°C konnte kein Keton isoliert werden.

IR (Film): 3600, 3450, 2964, 2935, 2860, 1740 (C=C), 1446, 1362, 1273, 1177, 1045, 960, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s; 18 H), 1.88 (s; 1 H), 6.96 (s; 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.14$ (s; C-4), 27.78 (q; CH_3), 72.12 (s; C-1-OH), 116.13 (d; C-3), 138.30 (s; C-2).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$: Ber. 230.16706 Gef. 230.166 (MS).

5. Funktionalisierung von 1-Lithio- und 1,2-Dilithio-3-

methyl-3-phenylcyclopropen (12a und 12b)

5.1. 1-Trimethylsilyl-3-methyl-3-phenylcyclopropen (25)

Zu 15.4 mmol 12a in 10 Ether wurden bei -20°C 1.67 g (15.4 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether rasch zugetropft. Nach dem Auftauen und 1 h Rühren wurden 5 ml Wasser zugegeben; die wäßrige Phase wurde zweimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels

bei 12 Torr lieferte die Destillation bei 55° - 58° C (Bad) 2.43 g (78 %) 25.

IR (Film): 3082, 3057, 3027, 2948, 2895, 1685 (C=C), 1596, 1492, 1442, 1369, 1245, 1027, 987, 858, 776, 751, 708, 602 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 (s; 9 H), 1.61 (s; 3 H), 7.16 (m; 5 H), 7.60 (s; 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.91 (q; (CH₃)₃Si), 22.66 (s; C-3), 25.35 (q; CH₃), 124.18 (d; C-Ph), 125.70 (d; C-Ph), 125.60 (s; C-1), 126.37 (d; C-2), 127.52 (d; C-Ph), 150.84 (s; C-Ph).

MS (70 eV): m/e = 202 (32 %, M⁺), 187 (15, M⁺-CH₃), 145 (9), 131 (15), 128 (19), 115 (8), 91 (8), 83 (8), 72 (20), 74 (19), 73 (100, (CH₃)₃Si), 59 (20), 45 (32).

C₁₃H₁₈²⁸Si: Ber. 202.11778 Gef. 202.18 (MS)

C₁₃H₁₈Si (202.4): Ber. C 77.16 H 8.97

Gef. C 76.58 H 8.89

5.2. 1,3-Dimethyl-3-phenylcyclopropen (24)

Zu 15.4 mmol 12a in 5 ml Ether wurden 2.19 g (15.4 mmol) Methyliodid in 3 ml Ether zugetropft. Nach dem Rühren bei Raumtemp. über Nacht wurden 5 ml Wasser zugegeben; die wäßrige Phase wurde zweimal mit wenig Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO₄. Nach Entfernen des Ethers bei 12 Torr wurde bei einer Badtemp. bis 40° C und 5x10⁻² Torr destilliert, wobei 1.82 g (82 %) an 24 als farblose Flüssigkeit übergingen.

Da die Fraktion noch verunreinigt war, wurde sie erneut destilliert. Die Kurzwegdestillation bei 12 Torr und einer Badtemp. von 82° - 84° C lieferte 1.11 g 24 (50 %).

IR (Film): 3078, 3057, 3019, 2962, 2858, 1776 (C=C), 1579, 1490, 1441, 1367, 1066, 1024, 767, 692 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55 (s; 3 H), 2.07 (s; 3 H), 6.64 (s; 1 H), 7.16 (m; 5 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.91 (q; CH₃-C₁), 23.78 (q; CH₃-C₃),

23.99 (s; C-3), 105.89 (d; C-2), 122.79 (s; C-1), 124.49 (d; C-Ph), 125.85 (d; C-Ph), 127.73 (d; C-Ph), 149.51 (s; C-Ph).

MS (70 eV): $m/e = 144$ (39 %, M^+), 129 (100, $M^+ - CH_3$), 128 (53), 115 (20), 77 (10, Ph), 51 (10).

$C_{11}H_{12}$: Ber. 144.0939 Gef. 144.094

5.3. 1,2-Bis-trimethylsilyl-3-methyl-3-phenylcyclopropan (88)

Zu 7.7 mmol 12a in 10 ml Ether wurden bei $-40^\circ C$ 1.67 g (15.4 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether zugetropft; die Lösung wurde dann noch 1 h gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gebracht und 5 ml Wasser zugegeben worden waren, wurde die abgetrennte organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Die Destillation lieferte bei einer Temp. von $70^\circ - 75^\circ C$ und 10^{-4} Torr 1.69 g Produkt 88 (80 %) als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 3080, 3052, 3018, 2958, 2896, 1715 (C=C), 1594, 1590, 1434, 1368, 1245, 1026, 917, 832, 752, 692 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.14$ (s; 18 H), 1.54 (s; 3 H), 6.99 (m; 5 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.67$ (q; $(CH_3)_3Si$), 24.20 (s; C-3), 25.44 (q; CH_3), 132.46 (d; C-Ph), 125.37 (d; C-Ph), 127.30 (d; C-Ph), 137.78 (s; C-1/2), 151.75 (s; C-Ph).

MS (70 eV): $m/e = 274$ (27 %, M^+), 187 (23), 186 (95), 131 (9), 97 (9), 73 (100, $(CH_3)_3Si$), 45 (31).

$C_{16}H_{26}^{28}Si_2$: Ber. 174.15731 Gef. 274.158 (MS)

$C_{16}H_{26}^{28}Si_2$ (274.6): Ber. C 69.97 H 9.55
Gef. C 71.20 H 9.44

6. Funktionalisierung von 1,2-Dilithio-3,3-dimethylcyclopropen (11b)

6.1. 1,2-Dideuterio-3,3-dimethylcyclopropen (38)

7.0 mmol 11a wurden bei ca. 0° C durch ein Septum mit 0.4 ml Deuteriumoxid versetzt. Die Mischung wurde ca. 1 h bei gleicher Temp. gerührt. Anschließend wurden die leicht flüchtigen Anteile in eine Kühlfalle gezogen. Das Produkt wurde nicht rein isoliert und zur Bestimmung der Ausbeute und des Deuteriumgehalts mit 7.0 mmol Diazomethan in 5ml Ether bei 0° C umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei gleicher Temp. wurde der Ether entfernt. Man erhielt nach der Destillation des Rohöls bei 40° C(Bad)/5 Torr 0.55 g (85 %) 2,3-Diaza-1,5-dideuterio-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0.]hex-2-en als gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.45 (s; 3 H), 1.15 (s; 3 H), 3.84 (d; 1 H), 4.40 (d; 1 H).

Die Integration der Signale bei δ = 1.15 und 1.38 lieferte ein Verhältnis von 6.8 : 0.6. Daraus errechnete sich für den Bicyclus ein Deuteriumgehalt von 91 %.

6.2. 1,2-Bis-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (39)

Zu 14.7 mmol 11b in 10 ml Ether wurden bei -20° C 3.26 g (30.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether zugetropft. Die Mischung wurde anschließend noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. konnte durch eine Kurzwegdestillation bei 66° - 67° C/12 Torr 2.59 g (83 %) 39 erhalten werden.

IR (Film): 2960, 2924, 1700 (C=C), 1364, 1250, 935, 865, 839, 755 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.17 (s; 18 H), 1.10 (s; 12 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.73 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 18.29 (s; C-3), 28.97 (q; CH_3), 149.39 (s; C-1/2).

MS (70 eV): m/e = 212 (16 %, M^+), 155 (13), 124 (83), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 45 (16).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}^{28}\text{Si}_2$: Ber. 212.14166 Gef. 212.1398 (MS)

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (212.5): Ber. C 62.18 H 11.39

Gef. C 62.32 H 11.27

6.3. 1,2,3,3-Tetramethylcyclopropen (40)

Zu 14.7 mmol 11b in 5 ml Ether wurden bei -20°C 2.19 g (14.7 mmol) Methyljodid in 5 ml Ether und 0.75 ml THF zugeotropft. Nach dem Rühren bei Raumtemp. über Nacht und anschließender Zugabe von 5 ml Wasser wurde die organische Phase noch dreimal mit je 5 ml Wasser ausgeschüttelt und schließlich über MgSO_4 getrocknet. Destillation über eine Vigreux-Kolonne lieferte bei $66^\circ - 67^\circ\text{C}$ 0.70 g (50 %) 40.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95 (s; 6 H), 1.86 (s; 6 H).

Diese Daten stimmen mit denen der Lit.³⁷ überein.

6.4. Bis-(3,3-dimethylcycloprop-1,2-enyldiisopropyl)-

methanol (41)

Zu 8.8 mmol 11b in 3 ml THF wurden bei -78°C 1.01 g (8.8 mmol) Diisopropylketon in 5 ml THF zugeotropft. Man ließ die Mischung auf Raumtemp. kommen. Nach Zugabe von Wasser wurde auf ca. pH 5 angesäuert und die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein Feststoff, der aus Pentan ausgefroren 1.38 g (53 %) 41 als farblose Kristallmasse mit Schmp. $117^\circ - 118^\circ\text{C}$ lieferte.

IR (Film): 3460, 2967, 2929, 2880, 1832 (C=C), 1470, 1454,

1409, 1380, 1364, 1206, 1162, 1102, 991, 956, 928 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.94 (d; 24 H), 1.20 (s; 6H), 1.96 (sept.; 4 H), 2.73 (breites s; 2 H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.23 (q; $\text{CH}_{3\text{isprop.}}$), 17.90 (q; $\text{CH}_{3\text{isprop.}}$), 27.29 (q; CH_3), 27.78 (s; C-3), 33.44 (d; -CH-), 82.85 (s; COH), 132.06 (s; C-1/2).

MS (70 eV): m/e = 296 ($\approx 1\%$, M^+), 253 (36, $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 235 (82), 193 (23), 189 (43), 151 (14), 121 (20), 115 (14, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COH}$), 71 (100), 43 (68, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (296.5): Ber. C 76.97 H 12.24

Gef. C 76.92 H 12.02

7. Funktionalisierung von 1-Lithio-2-trimethylsilyl-3,3-

dimethylcyclopropen (23a)

7.1. 1,2-Bis-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (39)

Zu 7.1 mmol 23a in 5 ml Ether wurden 0.77 g (7.1 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether bei -20°C zugetropft und die Mischung nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wie unter 6.2. aufgearbeitet. Die Ausbeute an 39 betrug 1.28 g (86 %).

7.2. 1-Trimethylsilyl-2-prop-2-enyl-3,3-dimethylcyclopropen (47)

Zu 0.83 g (6.0 mmol) 23a in 10 ml THF wurden bei -40°C 0.73 g (6.0 mmol) Allylbromid in 4 ml THF zugetropft, die Reaktionsmischung innerhalb 1 h auf 0°C gebracht, 2 weitere h bei dieser Temp. und schließlich über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 5 ml Wasser wurde die wäßrige Phase mit Ether dreimal ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr wurde der Rückstand bei 5×10^{-2} Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Die Redestillation bei 12 Torr lieferte bei $53^\circ - 57^\circ\text{C}$

(Bad) 0.46 g (43 %) 47 als farbloses Öl.

IR (Film): 2959, 2927, 2854, 1782 (C=C), 1642 (C=C-Allyl), 1363, 1249, 1059, 991, 914, 841, 757, 694, 632 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.13 (s; 9 H), 1.09 (s; 6 H), 3.19 (m; 2 H), 5.20 (m; 2 H), 5.60 - 6.13 (m; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.36 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 20.17 (s; C-3), 27.53 (q; CH_3), 31.50 (t; $-\text{CH}_2-$), 115.70 (t; $\text{CH}_2=$), 122.16 (s), 146.84 (s).

MS (70 eV): m/e = 180 (9 %, M^+), 165 (10, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 147 (14), 124 (12), 106 (27), 97 (32), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (13), 45 (14).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^{28}\text{Si}$: Ber. 180.13343 Gef. 180.133

7.3. 1-Chlor-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (48)

10.1 mmol 23a in 12 ml Ether wurden bei -20°C zu 1.98 g (10.1 mmol) ToSCl in 10 ml Ether zugetropft. Nach dem Auftauen wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 5 ml Wasser zugegeben.

Die organische Phase wurde mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 5×10^{-2} Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Das isolierte Öl enthielt 48 zu 80 %. Durch Destillation bei 12 Torr ließ sich 48 auf Grund seiner thermischen Labilität nicht weiter reinigen. Ausbeute: 0.72 g (53 %).

IR (Film): 2864, 2840, 1745 (C=C), 1368, 1252, 1035, 886, 840, 757, 635 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.14 (s; 9 H), 1.09 (s; 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.74 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 22.72 (s; C-3), 28.89 (q; CH_3), 110.45 (s), 148.35 (s).

MS (70 eV): m/e = 176 (10 %, M^{+37}Cl), 174 (38, M^{+35}Cl), 147 (33), 138 (67), 123 (76), 119 (52), 117 (100), 97 (81), 93 (71), 73 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}^{28}\text{Si}$: Ber. 174.06316 Gef. 174.064 (MS)

7.4. 1-Phenylthio-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (50)

Zu 8.6 mmol 23a in 5 ml THF wurden bei -45°C 1.88 g (8.6 mmol) Diphenyldisulfid in 5 ml THF zugetropft und sehr langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach dem Rühren über Nacht und Zugabe von 5 ml Wasser wurde die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr lieferte die Kurzwegdestillation bei $70^{\circ} - 78^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-2}$ Torr 1.19 g (56 %): 50.

IR (Film): 3060, 2958, 2625, 2850, 1700 ($\text{C}=\text{C}$), 1582, 1478, 1439, 1362, 1247, 1023, 905, 839, 737, 688, 639 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.04$ (s; 9 H), 1.21 (s; 6 H), 7.12 - 7.60 (m; 5 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.56$ (s; C-3), 27.41 (q; CH_3), 120.49 (s), 127.55 (d; C-Ph), 128.95 (d; C-Ph), 131.15 (d; C-Ph), 133.67 (s), 142.75 (s; C-Ph).

MS (70 eV): $m/e = 248$ (<1 %, M^+), 221 (5), 176 (5), 147 (100), 73 (29, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 66 (24), 59 (52).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}^{28}\text{Si}$: Ber. 248.1055 Gef. 248.106 (MS)

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{SSi}$ (248.5):	Ber.	C	67.68	H	8.11	S	12.90
	Gef.	C	67.84	H	7.97	S	12.88

7.5. 1-Trimethylsilyl-2,3,3-trimethylcyclopropen (51)

Zu 7.1 mmol 23a in 5 ml THF wurden bei -40°C 1.01 g (7.1 mmol) Methyljodid in 4 ml THF zugetropft und im Laufe von 2 h auf 0°C gebracht. Diese Reaktionstemp. wurde mindestens 5 h beibehalten; die Mischung wurde über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser (Gasentwicklung zeigte an, daß die Reaktion noch nicht vollständig beendet war), schüttelte man die wäßrige Phase dreimal mit Ether aus und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr wurde fraktioniert destilliert. Neben Edukt erhielt man

bei 35° - 40° C 0.40 g (36 %) 51, das nach ¹H-NMR zu ca. 95 % rein war.

IR (Film): 1780 (C=C) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 (s; 9 H), 1.07 (s; 6 H), 2.06 (s; 3 H).

Diese Daten stimmen mit denen der Lit.⁶⁹ überein.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.51 (q; (CH₃)₃Si), 11.58 (q; CH₃-C₂), 19.79 (s; C-3?), 27.18 (q; CH₃-C₃), 121.56 (s), 144.79 (s).

7.6. 2-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen-1-carbonsäure-chlorid (52)

Zu 9.40 ml einer 1.93 M Lösung (28.3 mmol) von Phosgen in Toluol wurden bei -78° C 9.1 mmol 23a in 5 ml Ether aus einem kühlbaren Tropftrichter zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam auf Raumtemp. gebracht, Ether und Toluol bei 35° C/12 Torr und das Produkt 52 bei Raumtemp./5x10⁻² Torr in eine Kühlfalle gezogen. Die Ausbeute an 52 betrug 0.45 g (25 %).

IR (Film): 2960, 2931, 2862, 1780 (CO), 1734 (C=C), 1164, 935, 864, 840, 756, 632cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (s; 9 H), 1.28 (s; 6 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.35 (q; (CH₃)₃Si), 26.54 (q; CH₃), 143.12 (s; C-2), 160.42 (s), 161.54 (s).

MS (70 eV): m/e = 202 (4 %, M⁺), 198 (5), 187 (6, M⁺-CH₃), 174 (5), 138 (8), 124 (30), 117 (11), 97 (16), 94 (22), 74 (11), 73 (100, (CH₃)₃Si).

C₉H₁₅O³⁵Cl²⁸Si: Ber. 202.05807 Gef. 202.057

7.7. Bis-(2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl)keton (53)

Zu 7.1 mmol 23a in 5 ml Ether wurden bei -78° C 1.84 ml einer 1.93 M Lösung (3.60 mmol) von Phosgen in Toluol zugetropft und anschließend auf Raumtemp. gebracht. Nach

Zugabe von 5 ml 2 N Natronlauge wurde die wäßrige Phase zweimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Die Destillation bei 5×10^{-2} Torr und einer Badtemp. von $85^\circ - 95^\circ \text{C}$ lieferte 0.43 g (40 %) 53.

IR (Film): 2960, 2930, 2852, 1737 (C=C), 1620 (CO), 1363, 1245, 1162, 838, 754 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (s; 18 H), 1.16 (s; 12 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.88$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 26.81 (s; C-3), 27.41 (q; CH_3), 146.03 (s), 148.77 (s), 182.79 (s; CO).

MS (70 eV): $m/e = 306$ (6 %, M^+), 291 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 278 (6), 167 (18), 138 (18), 97 (50), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 45 (15).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}^{28}\text{Si}$: Ber. 306.18352 Gef. 306.182 (MS)

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{OSi}$ (306.6): Ber. C 66.60 H 9.86
Gef. C 66.99 H 10.20

7.8. 2-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen-1-carbonsäure (54)

7.9 mmol 23a in 8 ml THF wurden bei -78°C vorgelegt. In die Lösung leitete man 15 min lang trockenes Kohlendioxid-gas. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde das Reaktionsgut mit 2 N Salzsäure angesäuert und die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr wurde der Rückstand durch eine Kurzwegdestillation bei $70^\circ - 78^\circ \text{C}$ / 5×10^{-2} Torr gereinigt.

Ausbeute: 0.49 g (34 %).

IR (Film): 2960, 1763 (C=O), 1687 (CO), 1496, 1464, 1403, 1344, 1046, 957, 841 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.26$ (s; 9 H), 1.28 (s; 6H), 9.07 (breites s; 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.29$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 25.39 (s; C-3), 26.97 (q; CH_3), 135.46 (s), 153.85 (s), 167.99 (s; CO_2H).
 MS (70 eV): $m/e = 184$ (5 %, M^+), 169 (9, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 140 (11), 125 (23), 99 (9), 97 (9), 94 (59), 83 (23), 75 (32), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 44 (27).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ ^{28}Si : Ber. 184.09169 Gef. 184.082 (MS)

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (148.3): Ber. C 48.60 H 10.88

Gef. C 48.21 H 10.53

7.9. (2-Trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl-diisopropyl)methanol (55)

Zu 8.2 mmol 23a in 12 ml THF wurden bei -70°C 0.94 g (8.2 mmol) Diisopropylketon in 4 ml THF zugetropft und im Laufe von 4 h auf 0°C gebracht. Die gleiche Temp. wurde noch ca. 5 h beibehalten und anschließend bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 3 ml Wasser wurde die organische Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Anteile trocknete man über MgSO_4 . Nach Abrotieren der bei $25^\circ\text{C}/12$ Torr flüchtigen Bestandteile wurde bei $65^\circ - 72^\circ\text{C}/5 \times 10^{-2}$ Torr 1.08 g 55 erhalten (52 %).

IR (Film): 3520, 2966, 2880, 1858 (CO), 1764 (C=C), 1470, 1383, 1365, 1249, 1172, 1152, 1101, 992, 952, 905, 840, 757 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.19$ (s; 9 H), 0.85 (d; 6 H, $J = 6.4$ Hz), 0.93 (d; 6 H, $J = 6.4$ Hz), 1.17 (s; 6 H), 1.51 (breit. s; 1 H), 1.98 (sept.; 2 H, $J = 6.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.42$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 16.75 (q; CH_3 -iprop.), 17.51 (q; CH_3 -iprop.), 32.41 (s; C-3), 28.23 (q; CH_3), 32.95 (d; CH), 82.87 (s; COH), 125.55 (s), 150.75 (s).

MS (70 eV): $m/e = 236$ (1 %, M^+), 187 (16), 140 (68), 129 (23), 125 (28), 121 (24), 115 (47), 73 (61, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 71 (100), 43 (13).

$C_{15}H_{30}OSi$ (254.6):	Ber.	C	70.78	H	11.88
	Gef.	C	71.45	H	12.05

7.10. (3-Brom-3-methylbut-1-ynyl)trimethylsilan (60a)

7.1 mmol 23a in 5 ml Ether wurden zu 1.67 g (7.1 mmol) TosBr bei 0° C getropft. Anschließend wurde die Mischung noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die organische Phase mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohöl bei 12 Torr und 97° C Badtemp. in einer Kurzwegdestillationsapparatur gereinigt. Die Ausbeute an 60a betrug 0.79 g (51 %). Das Produkt war mit einer zweiten Substanz verunreinigt, die nahe an der spektroskopischen Erfassungsgrenze lag. Es handelt sich vermutlich um (3-Methylbut-3-en-1-ynyl)trimethylsilan (118), wie sich aus Vergleichen der thermischen Isomerisierungsprodukte anderer tetrasubstituierter Cyclopropene ergab.

IR (Film): 2955, 2160 ($C\equiv C$), 1248, 1230, 972, 857, 839, 757 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): $\sigma = 0.17$ (s; 9 H), 1.97 (s; 6 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\sigma = -0.21$ (q; $(CH_3)_3Si$), 36.35 (q; C-4), 48.28 (s; C-3), 92.67 (s; C-2), 109.01 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 220/218$ (1 %, M^+), 163/161 (15), 139 (66, $M^+ - Br$), 123 (90), 97 (100), 73 (29, $(CH_3)_3Si$), 43 (19).

7.11. Bis-(2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl)-

butylcarbinol (63b)

Zu 0.20 g (1.4 mmol) 53 in 5 ml Ether wurden bei 0° C 1.4 mmol BuLi in 3 ml Ether zugetropft und 1 h lang gerührt. Nach der Zugabe von 1 ml Wasser wurde die orga-

nische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wurde das Rohöl in einer Kurzwegdestillation bei $100^\circ \text{C}/10^{-4}$ Torr gereinigt. Die Ausbeute an 63b betrug 0.26 g (51 %).

IR (Film): 3600, 3470, 2960, 2928, 2860, 1765 ($\text{C}=\text{C}$), 1361, 837, 753, 691 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.18 (s; 18 H), 0.91 (m; Bu), 1.17 (s; 6 H), 1.27 (m; Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.49 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 14.05 (q; CH_3Bu), 23.32 (t; $-\text{CH}_2-$), 23.08 (t; $-\text{CH}_2-$), 25.78 (s; C-3), 27.87 (q; CH_3), 39.50 (t; $\text{O}-\text{CH}_2-$), 78.27 (s; COH), 123.46 (s), 150.38 (s).

MS (70 eV): m/e = 364 ($\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{Si}$, M^+), 291 (4), 225 (15), 143 (47), 140 (17), 97 (11), 85 (17), 84 (22), 75 (32), 73 (100), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, 69 (22), 57 (16).

$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{OSi}$ (364.7):	Ber.	C	69.29	H	11.06
	Gef.	C	69.65	H	10.95

8. HX-Eliminierung aus 1-Halo-3,3-dimethylcyclopropenen

8.1. 1-Phenylthio-3-methylbuta-1,2-dien (33a)

0.30 g (2.9 mmol) 26 wurden zusammen mit 3.00 g (30.0 mmol) Thiophenol in wenig Ether in einem Schlenkkolben bei -78°C vorgelegt. Dazu tropfte man 0.03 g (3.0 mmol) in 2 ml Ether und ließ auf Raumtemp. kommen. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die organische Phase mit 2 N Salzsäure und 2 N Natronlauge ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde 33a durch Kurzwegdestillation im Hochvak. gereinigt. Die Ausbeute betrug 0.08 g (34 %). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen unter 4.7. gefundenen Daten überein.

8.2. 1-Butyl-3-methylbuta-1,2-dien (33b)

Zu 45.0 mmol BuLi wurden bei -78°C 1.00 g (9.8 mmol) in 3 ml Ether langsam zugetropft. Die Mischung wurde anschließend auf Raumtemp. gebracht. Nach Zugabe von 3 ml Wasser wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Kurzwegdestillation bei 5×10^{-2} Torr lieferte 0.03 g (25 %) 33b als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 1965 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78 - 1.56$ (m; 5 H), 1.67 (d; 6 H, $J = 3.0$ Hz), 4.90 (sept.; 1 H, $J = 3.0$ Hz).

Diese Daten stimmen mit denen der Lit.¹⁶⁷ überein.

8.3. 1-Phenyl-3-methylbuta-1,2-dien (33c)

Zu 26.2 mmol Phenyllithium wurden bei -78°C 0.89 g (8.7 mmol) 26 in 2 ml Ether unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach 10 min wurde die Mischung auf 0°C gebracht und mit 5 ml Wasser hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether trocknete man die vereinigten organischen Auszüge über MgSO_4 und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Destillation bei Raumtemp. und 5×10^{-2} Torr lieferte 0.04 g (21 %) 33c als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 1960 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76$ (d; 6 H, $J = 2.8$ Hz), 5.93 (sept.; 1 H, $J = 2.8$ Hz), 7.13 (m; 5 H).

Die Daten stimmen mit denen der Lit.¹⁶⁸ überein.

8.4. 1-t-Butoxy-3-methylbuta-1,2-dien (33d)

3.40 g (30.0 mmol) KO-t-Bu wurden in wenig Ether aufgeschlämmt und auf -78°C abgekühlt. Dazu tropfte man langsam 0.30 g (2.9 mmol) 26 in 1 ml Ether und brachte die Mischung auf Raumtemp. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde

die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel sowie der Alkohol im Vak. abgezogen. Kurzwegdestillation bei 5×10^{-2} Torr ergab 63 mg (16 %) 33d als farblo-loses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.28 (s; 9 H), 1.75 (d; 6 H, J = 2.1 Hz), 6.21 (sept.; 1 H, J = 2.1 Hz).

MS (70 eV): m/e = 140 (23 %, M^+), 85 (40), 84 (100), 83 (53), 57 (68), 56 (20), 55 (28), 41 (37), 39 (18).

8.5. 1-(2-Methylpropenyliden)2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (73)

1.49 g (14.6 mmol) 26 in 3 ml Ether wurden zusammen mit 10 ml Tetramethylethylen bei -78°C vorgelegt. Anschließend wurden 14.6 mmol BuLi in 8 ml Ether langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. gebracht und mit 4 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation bei 12 Torr zweimal gereinigt (die Substanz ließ sich nicht vollständig rein erhalten).

Ausbeute an 73: 0.20 g (10 %).

IR (Film): 2006 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.21 (s; 12 H), 1.72 (s; 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.48 (q), 21.62 (q), 27.14 (s), 96.17 (s), 96.84 (s), 185.52 (s; $=\text{C}=\text{C}$).

Eine Vergleichssubstanz, nach Lit.¹⁰⁵ hergestellt, zeigte identische spektroskopische Daten.

8.6. 1-(2-Methylpropenyliden)2-ethoxycyclopropan (74)

0.54 g (4.9 mmol) KO-t-Bu und 3.77 g (52.2 mmol) Ethylvinylether wurden bei -25°C vorgelegt. Dazu wurden 0.50 g (4.9 mmol) 26 in 2 ml Ether langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. gebracht und 2 ml Was-

ser zugegeben. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Rohöl 74 nach Entfernen des Lösungsmittels durch eine Kurzwegdestillation bei $50^\circ \text{C}/5 \times 10^{-2}$ Torr gereinigt.

Ausbeute an 74: 0.25 g (38 %).

IR (Film): 2978, 2931, 2908, 2016 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1505, 1444, 1394, 1364, 1178, 1132, 1107, 1069, 1044, 953, 631 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.19 (t; 3 H), 1.61 (d; 2 H), 1.74 (s; 3 H), 1.77 (s; 3 H), 3.58 (q; 2 H), 3.83 (t; 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.04 (q), 15.21 (t; $-\text{CH}_2-$), 20.87 (q; CH_3), 20.99 (q; CH_3), 55.46 (d; $-\text{CH}-$), 66.33 (t; $-\text{CH}_2\text{O}-$), 78.54 (s), 98.14 (s), 188.06 (s; $=\text{C}=\text{C}$).

MS (70 eV): m/e = 138 (21 %, M^+), 123 (29, M^+-CH_3), 109 (43), 95 (29), 91 (26), 81 (36), 79 (57), 77 (29), 69 (43), 53 (64), 41 (100), 39 (47), 29 (36, CH_3CH_2-).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$: Ber. 138.10446 Gef. 138.103 (MS)

Die gleichen Reaktionen mit 27 durchgeführt, brachten identische Ergebnisse. Die Ausbeuten waren etwa gleich.

8.7. 1-t-Butoxy-3-methylbuta-1,3-dien (66)

5.00 g (22.0 mmol) 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan (9) wurden in 20 ml Cyclohexen in einem 100-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Innerhalb von 90 min wurden bei 90°C eine Suspension von 7.90 g (66.0 mmol) in 10 ml Cyclohexen zutropft; die Mischung wurde 2 h bei gleicher Temp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Die leichtflüchtigen Anteile wurden bei 12 Torr entfernt. Destillation des öligen Rückstands bei 65°C (Bad)/12 Torr ergab 0.77 g (25 %) 66 als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 2973, 2923, 1715, 1678, 1442, 1363, 1192, 1136, 1003, 703 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.29 (s; 9 H), 1.78 (m; 3 H), 4.64 (m;

2 H), 6.09 (q; 2 Ha, b), $J(\text{Ha-Hb}) = 12.0 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.12$ (q; CH_3), 28.08 (q; CH_3), 76.51 (s; C-3), 111.89 (t; C-4), 112.83 (d; C-2), 142.09 (d; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 140$ (18 %, M^+), 84 (100), 83 (59, $\text{M}^+ - \text{t-Bu}$), 67 (18), 57 (82, t-Bu), 56 (27), 55 (18), 41 (68).

9. Funktionalisierung von Bis-(3,3-dimethylcyclopropenyl)-

dimethylsilan (31)

9.1. Bis-(2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl)di-

methylsilan (76)

Zu 0.30 g (1.9 mmol) 31 in 5 ml Ether wurden 3.8 mmol BuLi in 5 ml Ether bei 0°C zugetropft und 1 h gerührt. Anschließend wurden 0.40 g (3.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether zugetropft und ebenfalls 1 h bei gleicher Temp. gerührt. Nach der Zugabe von 5 ml Wasser wurde die wäßrige Phase zweimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr wurde der Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei 90°C erhielt man 0.36 g (56 %) 76 als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 2980, 2920, 2852, 1695 (C=C), 1363, 1248, 933, 908, 838, 782, 755, 692, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (s; 18 H), 0.27 (s; 6 H), 1.12 (s; 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.73$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), -0.64 (q; $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 18.29 (s; C-3), 28.87 (q; CH_3), 146.48 (s), 150.20 (s).

MS (70 eV): $m/e = 336$ (6 %, M^+), 197 (75), 155 (100), 73 (47, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$^{18}\text{H}_{36}^{28}\text{Si}$: Ber. 336.21249 Gef. 366.212 (MS)

9.2. 3,5-Bis-(dimethylmethylen)2,5,7-tris-(dimethylsiloxa)-

cycloocta-3,5-dien (77)

Zu 0.31 g (1.8 mmol) 31 in 20 ml Ether wurden bei -20°C 3.6 mmol BuLi in 10 ml Ether zugetropft und 1 h gerührt. Nach Zugabe von weiteren 50 ml Lösungsmittel wurden bei 0°C 0.25 g (1.9 mmol) Dimethyldichlorsilan in 20 ml Ether langsam zugetropft. Anschließend ließ man die Mischung langsam auf Raumtemp. kommen und rührte sie noch für 2 h. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Bei 12 Torr entfernte man alle flüchtigen Bestandteile und destillierte den Rückstand fraktioniert. Bei einer Badtemp. von 60°C und 5×10^{-2} Torr erhielt man farblose Kristalle mit einem Schmp. von 41°C .
IR (KBr): 2958, 2908, 2847, 1963 ($\text{C}=\text{C}$), 1462, 1251, 1065,
IR (KBr): 2958, 2908, 2847, 1963 ($\text{C}=\text{C}$), 1462, 1251, 1065, 948, 820, 791, 773, 694, 675 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s; 18 H), 0.27 (s; 6 H), 1.14 (s; 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.73$ (q; Si-5), 1.42 (q; si-1/8), 20.93 (s; C-3), 28.84 (q; CH_3), 148.63 (s), 151.57 (s).

MS (70 eV): $m/e = 322$ (25 %, M^+), 307 (50), 133 (38), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{OSi}$ (322.7):	Ber.	C	59.56	H	9.37
	Gef.	C	59.56	H	9.37

9.3. 1,4,7,10-Tetrakis-(dimethylmethylen)3,9-bis-(dimethyl-

sil)6,12-bis-(dimethylstanna)cyclododeca-1,4,7,10-

tetraen (78)

Zu 0.36 g (1.9 mmol) 31 in 10 ml THF wurden 3.8 mmol BuLi in 10 ml THF bei 0°C gegeben und 1 h bei gleicher Temp.

gerührt. Anschließend wurden noch 75 ml THF zugetropft, bevor langsam 0.40 g (1.8 mmol) Dimethyldichlorstannan in 25 ml THF zugegeben wurden. Nach Zutropfen von 5 ml Wasser wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 10^{-4} Torr mit einer Badtemp. bis 150°C destilliert. Man erhielt 0.38 g (30 %) 78 als farblose Kristalle mit Schmp. $111^\circ - 112^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2947, 2920, 2850, 1683 (C=C), 1357, 1239, 890, 828, 808, 773 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s; 12 H_{Si}), 0.37 (s; 12 H_{Sn}), 1.11 (s; 24 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -8.15$ (q; $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$), -1.55 (q; $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 18.93 (s; C-3), 29.65 (q; CH_3), 149.54 (s), 150.66 (s).

MS (70 eV): $m/e = 680$ (1 %, $\text{M}^+ + 2$, ^{120}Sn), 678 (1, M^+), 676 (1, $\text{M}^+ - 2$, ^{118}Sn), 655 (8), 340 (24), 191 (29), 125 (71), 83 (54), 73 (100).

10. Darstellung und Reaktionen von 1,1'-Bicyclopropenylen

10.1. 1,1'-Bi-(2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropenyl)

(83b)

Zu 6.00 g (42.8 mmol) 23 in 10 ml Ether wurden bei -25°C 4.33 g (42.8 mmol) LDA in 20 ml Ether zugetropft und nach 1 h Rühren auf -78°C abgekühlt. Dazu wurden 5.60 g (14.5 mmol) Kupfer-Komplex 17 in 10 ml Ether langsam zugetropft, wobei sich die Lösung grün verfärbte. Nach 1 h Rühren wurde 10–15 min lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet, wobei sich die grüne Lösung sofort dunkelbraun färbte. Nach dem Auftauen wurde das Reaktionsgemisch bei 0°C mit 10 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge

trocknete man über MgSO_4 . Kurzwegdestillation des Rohöls bei 5×10^{-2} Torr und einer Badtemp. von max. 50°C 1.81 g (30 %) 83b als farblose Kristalle mit Schmp. 41°C ergab. IR (KBr): 2960, 2920, 1677 ($\text{C}=\text{C}$), 1246, 870, 838 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.18$ (s; 18 H), 1.18 (s; 12 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.94$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 20.87 (s; C-3), 27.11 (q; CH_3), 129.64 (s; C-1), 134.60 (s; C-2).

MS (70 eV): $m/e = 278$ (74 %, M^+), 189 (17), 175 (24), 155 (17), 108 (22), 97 (61), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 45 (20).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Si}_2$ (278.6): Ber. C 68.98 H 10.85

Gef. C 69.13 H 10.75

Aus dem Vorlauf konnte durch erneutes zweimaliges Destillieren $^1\text{H-NMR}$ -reines Trimethylsilyldiisopropylamin (87) (0.41 g; 11 %) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.13$ (s; 9 H), 1.04 (d; 12 H, $J = 6$ Hz), 2.92 (sept.; 2 H, $J = 6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 25.05 (q; CH_3), 45.28 (d; CH).

10.2. 1,1'-Bi-(2-trimethylsilyl-3-methyl-3-phenylcyclopropenyl) (84b)

Zu 5.00 g (24.7 mmol) 25 in 30 ml Ether wurden bei ca. -40°C 24.7 mmol BuLi in 15 ml Ether zugetropft und bei gleicher Temp. 30 min lang gerührt. Das rotgefärbte Reaktionsgemisch wurde auf -78°C abgekühlt; anschließend wurden 2.40 g (0.9 mmol) Kupfer-Komplex 17 in 10 ml Ether zugetropft. Nach 30 min Rühren wurde langsam 10 min lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet, die sich sofort dunkelbraun bis schwarz verfärbte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gebracht. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde die wäßrige Phase zweimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wurde bei 12 Torr

entfernt und das Rohprodukt bis zu einer Badtemp. von 80°C bei 10^{-4} Torr destilliert. Man erhielt 1.70 g (26 %) 88. Der ölige Rückstand wurde anschließend in wenig Pentan gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dabei fielen hellgelb gefärbte Kristalle aus, die in einer Nutsche rasch abgesaugt wurden. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt, bis im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands die Signale von 84b praktisch vollständig verschwunden waren. Die Ausbeute an 84b betrug 0.50 g (10 %); Schmp. $46^{\circ} - 47^{\circ}\text{C}$. IR (KBr): 3050, 3010, 2840, 1684 (C=C), 1592, 1488, 1438, 1243, 1022 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.06$ (s; 18 H), 1.62 (s; 6 H), 7.18 (m; 10 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 24.02 (q; CH_3), 27.53 (s; C-3,3'), 124.46 (d; C-Ph), 125.61 (s), 125.76 (s), 125.94 (d; C-Ph), 127.64 (d; C-Ph), 149.23 (s; C-Ph).

MS (70 eV): $m/e = 402$ (<1 %, M^+), 275 (17), 203 (30), 186 (25), 131 (9), 105 (42), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 53 (42), 43 (23).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}^{28}\text{Si}_2$: Ber. 402.21991 Gef. 402.220

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Si}_2$ (402.7): Ber. C 77.54 H 8.51

Gef. C 77.09 H 8.21

Ein Versuch mit Kupfer-Komplex 18 als Kupplungsreagens wurde mit gleichem Erfolg unter analogen Bedingungen durchgeführt. Durch Verwendung von 18 ergaben sich keine Vorteile bei Durchführung oder Aufarbeitung.

10.3. 2,7-Dimethylocta-2,6-dien-4-in (85a)

29.4 mmol 11a in 10 ml Ether wurden auf -78°C abgekühlt und 2.30 g (5.9 mmol) Kupfer-Komplex 17 in 10 ml Ether zugetropft, wobei eine sofortige Rotfärbung auftrat. Nach 1 h Rühren wurde für 15 min langsam Sauerstoff durch die Lösung geleitet und anschließend die Mischung auf Raumtemp. gebracht. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die wäßrige

Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Die Kurzwegdestillation des Rohmaterials bei 5×10^{-2} Torr und Badtemp. bis 50°C lieferte 0.19 g (10 %) 85a, das jedoch noch etwas verunreinigt war.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.80$ (s; 6 H), 1.89 (s; 6 H), 5.35 (m; 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO): $\delta = 20.67$ (q; CH_3), 20.23 (q; CH_3), 89.93 (s; $\text{C}\equiv\text{C}$), 105.44 (d; $-\text{CH}=\text{}$), 116.67 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$).

Die Daten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums stimmen mit denen der Lit.¹⁶⁹ überein.

10.4. 2,7-Diphenylocta-2,6-dien-4-in (86a)

Zu 11.5 mmol 12a in 15 ml Ether wurden bei -78°C 1.19 g (5.8 mmol) Kupfer-Komplex 17 in 5 ml Ether zugetropft und ca. 30 min lang gerührt. Anschließend wurde 10 min lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach weiteren 10 min Rühren bei dieser Temp. wurde die Mischung auf Raumtemp. gebracht und mit 5 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Ether ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Auszüge wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr wurde der Rückstand in Pentan aufgeschlämmt und der zurückgebliebene hellgelb gefärbte Niederschlag von 86a abgesaugt.

Ausbeute an 86a: 0.13 g (9 %).

Ein unter identischen Bedingungen durchgeführter Versuch mit Kupfer-Komplex 17 verlief ähnlich. Die Isolierung von 86a gestaltete sich aber schwieriger. Das Reaktionsgemisch war bei Raumtemp. in Pentan vollkommen löslich. Kühlte man die Lösung auf -78°C ab, so fielen Kristalle von 86a aus, die rasch abgenutscht wurden. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt, bis im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands die Signale von 86a praktisch vollständig verschwun-

den waren.

Schmp. 126° - 127° C

IR (KBr): 3057, 3033, 2955, 2854, 2170 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1601 ($\text{C}=\text{C}$), 1494, 1445, 1373, 1335, 1026, 753, 694, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.33 (s; 6 H), 6.03 (s; 2 H), 7.10 - 7.47 (m; 10 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.69 (q; CH_3), 94.44 (s; C-4/5), 107.13 (d; $=\text{CH}-$), 125.43 (d; C-Ph), 127.97 (d; C-Ph), 128.40 (d; C-Ph), 141.00 (s), 147.39 (s).

MS (70 eV): m/e = 158 (28, M^+), 143 (14, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 228 (26, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 165 (14), 129 (100), 105 (15), 92 (16), 91 (16), 77 (20).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$: Ber. 258.14085 Gef. 158.142 (MS)

10.5. Thermische Isomerisierung von $\underline{\underline{83b}}$

0.25 g (0.9 mmol) $\underline{\underline{83b}}$ wurden bei 5×10^{-2} Torr durch ein auf 400°C geheiztes Rohr destilliert und mit einer Trocken-eis/Aceton-Kühlmischung kondensiert. $\underline{\underline{83b}}$ lagerte dabei vollständig zu einer hellgelben Flüssigkeit, dem 2,7-Dimethyl-3,6-bis-(trimethylsilyl)octa-2,6-dien-4-in ($\underline{\underline{85b}}$) um.

IR (Film): 2957, 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1578, 1245, 838, 755 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.21 (s; 18 H), 1.92 (s; 6 H), 2.04 (s; 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.58 (q; $(\text{CH}_3)_3$), 24.25 (q; CH_3), 25.66 (q; CH_3), 97.14 (s; C-4/5), 118.49 (s; C-2/7), 153.56 (s; C-3/6).

MS (70 eV): m/e = 278 (63 %, M^+), 175 (15), 155 (19), 108 (17), 79 (59), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 45 (17).

10.6. Silberkatalysierte Umlagerung von $\underline{\underline{83b}}$

In einem $^1\text{H-NMR}$ -Rohr wurden 30 mg (0.10 mmol) $\underline{\underline{83b}}$ in 1.5 ml CCl_4 vorgelegt und mit 20 mg (0.10 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das daraufhin sofort aufgenommene

^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß sich 83b vollständig zu 85b umgelagert hatte.

10.7. Photochemische Umlagerung von 83b

0.30 g (1.1 mmol) 83b wurden in einer Bestrahlungsapparatur (Normag, 150-Watt-Hg-Hochdruckbrenner) in 200 ml Ether ca. 5 h lang bestrahlt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels zeigte das ^1H -NMR-Spektren des Rückstands, daß sich 83b vollständig zu 85b umgelagert hatte.

10.8. Entsilylierung von 83b mit Cäsiumfluorid

50 mg (0.18 mmol) 83b wurden in einem 10-ml-Schlenkkolben in 2 ml d_6 -DMSO gelöst und mit 30 mg (0.20 mmol) wasserfreiem Cäsiumfluorid (CsF) versetzt. Nach ca. 6 h Rühren bei Raumtemp. war die Entsilylierung von 83b beendet und 85a quantitativ entstanden. Das Produkt ließ sich vom Lösungsmittel nicht destillativ entfernen.

Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmten mit denen unter 10.3. gefundenen und denen der Lit.¹⁶⁹ überein.

10.9. Entsilylierung von 84b mit Cäsiumfluorid

30 mg (0.75 mmol) 84b wurden in 2.5 ml d_6 -DMSO vorgelegt. Dazu wurden 0.23 g (1.50 mmol) CsF zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemp. 12 h lang gerührt. Die anschließende Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums zeigte, daß das Edukt fast vollständig verschwunden war. Die neu entstandenen Signale stimmten mit denen von 86a überein.

10.10. Silberkatalysierte Umlagerung von 84b

Zu 30 mg (0.75 mmol) 84b in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden 2 Spatelspitzen Silbertetrafluoroborat zugegeben.

Die Lösung verfärbte sich sofort nach Dunkelbraun. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß die Signale des Ausgangsmaterials vollständig verschwunden waren. Vermutlich handelt es sich bei der entstandenen Verbindung um 2,7-Diphenyl-3,6-bis-(trimethylsilyl)octa-2,6-dien-4-in (84b).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.09 (s; 18 H), 2.15 (s; 6 H), 7.19 (m; 10 H).

10.11. Cycloaddition von Diazomethan an 83b

1.14 g (4.1 mmol) 83b in 10 ml Ether wurden bei 0°C mit 8.5 mmol Diazomethan in 10 ml Ether umgesetzt. Die Mischung wurde ca 20 h lang gerührt. Das entstandene unlösliche Polymer wurde abfiltriert und die gelbe Lösung bei 12 Torr eingeeengt. Die Destillation bei 1.2×10^{-2} Torr und einer Badtemperatur von 48°C lieferte ein Gemisch aus drei Verbindungen. Die Zuordnung war nicht vollständig möglich; zum Teil fallen die Signale im ^1H -NMR-Spektrum zusammen. Bei der instabilsten Verbindung handelt es sich vermutlich um 1-Trimethylsilyl-2-(6,7-diaza-9-trimethylsilyl-10,10'-dimethylbicyclo[3.1.0.]hex-6-enyl)3,3-dimethylcyclopropen (90).

Spektroskopische Daten von 90:

IR (Film): 1629 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.06 (s; 9 H), 0.61 (s; 3 H), 1.28 (s; 3 H), 4.35 (AB-System, 2 H, $J_{\text{AB}} = 19\text{ Hz}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.48 (q; C-11), 22.19 (q), 28.43 (s ?), 28.75 (q), 32.37 (s), 32.50 (s), 81.14 (t; C-8), 87.93 (s; C-5), 127.36 (s; C-1), 142.32 (s; C-2).

MS (70 eV): $m/e = 320$ (<1 %, M^+), 292 (7, $\text{M}^+ - \text{N}_2$).

Destillierte man das Produktgemisch bei höherem Druck und höherer Temp., so verschwanden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale von 90 vollständig. Dafür verstärkten sich in den Spektren Signale die auf 1-Trimethylsilyl-2,3-diaza-3(1,2-dimethyl-2-methylen-2-trimethylsilylethanyl)dimethylfulvalen (94) deuten.

Spektroskopische Daten von 94:

IR (Film): 1743, 1583 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.40 (s; 6 H), 1.87 (s; 3 H), 2.0 (s; 3 H), 5.65 (d; 2 H, J = 24 Hz).

¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 20.64 (s), 24.11 (q), 25.43 (q), 31.05 (q), 38.78 (s), 83.94 (s), 102.67 (s), 125.25 (t; $\text{CH}_2=$), 156.29 (s), 157.77 (s).

Spektroskopische Daten der dritten Verbindung 91, die während beider Destillationsvorgänge unverändert blieb:

IR (Film): 2035 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1743 ($\text{C}=\text{C}$), 1548 ($\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.20 (s; 6 H), 1.36 (s; 6 H), 5.33 (m ?; 2 H).

¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 18.75 (s), 25.43 (q), 27.85 (q), 40.78 (s; $\text{C}=\text{N}_2$), 117.71 (t; $\text{CH}_2=$), 124.25 (s; C-4), 143.12 (s; C-1), 146.27 (s; C-2).

Die Massenspektren des Gemisches von 91 und 94 einerseits und 94 andererseits sind praktisch identisch.

Kocht man das Gemisch von 91 und 94 in Toluol 6 - 8 h unter Rückfluß bei 130° C, so polymerisiert 91 schneller als 94, das so rein erhalten werden kann.

Eine Zuordnung der Methylsilylsignale ist wegen der Überlagerung der Signale nicht eindeutig möglich und deshalb nicht angegeben.

10.12. 1-Trimethylsilyl-2,3-diaza-6,6-dimethylbicyclo-

[3.1.0.]hex-2-en (95a)

0.50 g (3.56 mmol) 23 in 10 ml Ether wurden bei 0° C mit 3.56 mmol Diazomethan in 10 ml Ether versetzt. Die Mischung wurde 2 h lang bei gleicher Temp. gerührt und auf Raumtemp. gebracht. Nach Abziehen des Ethers erhielt man 95a als farbloses Öl, das bei 20° C (Bad)/10⁻³ Torr überging und in der Vorlage erstarrte. Umkristallisation des Destillats aus Pentan ergab prismenförmige Kristalle von 95a

mit Schmp. 26°C .

Ausbeute: 0.48 g (73 %).

IR (Film): 2950, 2910, 1504, 1262, 1248, 933, 900, 850, 835 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.21$ (s; 9 H), 0.54 (s; 3 H), 1.24 (s; 3 H), 1.44 (d; 1 Ha), 4.08 (dd; 1 Hc), 4.77 (dd; 1 Hb), $J(\text{Ha} - \text{Hb}) = 6.0\text{ Hz}$, $J(\text{Ha} - \text{Hc}) = 2.4\text{ Hz}$, $J(\text{Hb} - \text{Hc}) = 18.4\text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.58$ (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 14.21 (q; C-7), 23.75 (q; C-8), 27.05 (C-6), 30.90 (d; C-5), 75.51 (t; C-4), 79.45 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 182$ (10 %, M^+), 139 (18), 73 (100), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, 59 (27), 45 (15), 28 (15).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2^{28}\text{Si}$:	Ber.	182.12394	Gef.	182.126	(MS)
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ (182.3):	Ber.	C 59.28	H 9.55	N 15.36	
	Gef.	C 59.36	H 9.95	N 15.29	

10.13. 1,2-Bis-trimethylsilyl-2,3-diaza-6,6-dimethylbicyclo-

[3.1.0.] hex-2-en (95b)

0.50 g (2.36 mmol) 39 in 10 ml Ether wurden mit 2.36 mmol Diazomethan in 6 ml Ether versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei gleicher Temp. gerührt und auf Raumtemp. gebracht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Destillation bei 35°C (Bad)/ 10^{-4} Torr gereinigt. Man erhielt 0.46 g (76 %) 95b als farblose zähe Flüssigkeit. War die Substanz gelb gefärbt, so rührte die Färbung vom Ringöffnungsprodukt 96b her. Beide Substanzen ließen sich leicht durch Ausfrieren von 95b trennen.

IR (Film): 2954, 2028 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1244, 1011, 910, 832, 743 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s; 12 H), 0.27 (s; 9 H), 0.52 (s; 3 H), 1.31 (m; 3 H), 4.27 (AB-System, 2 H. $J_{\text{AB}} = 19.4\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.36$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.73 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 16.24 (q; $\text{CH}_{3\text{endo}}$), 23.60 ($\text{CH}_{3\text{exo}}$), 29.93 (s; C-6), 30.96

(s; C-5), 80.93 (t; C-4), 83.25 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 254 (3 %, M⁺), 153 (20), 123 (15), 73 (100, (CH₃)₃Si), 45 (18), 28 (12).

C₁₂H₂₆N₂Si₂ (254.5): Ber. C 56.63 H 10.30 N 11.01
Gef. C 56.66 H 9.97 N 11.14

10.14. 1-Diazo-2,2-dimethylbut-3-enyl-trimethylsilan (96a)

50 mg (2.7 mmol) 95a wurden 30 min auf 60° C erhitzt. Die farblosen Kristalle verfärbten sich sofort nach Hellgelb. Die Umlagerung von 95a zu 96a erfolgte vollständig. Der Sdp. von 96a lag bei 93° C/12 Torr.

IR (Film): 2966, 2028 (C=N₂), 1634 (C=C), 1348, 835 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (s; 9 H), 1.78 (d; 6 Hb), 6.32 (tt; 1 Ha), J(Ha - Hb) = 2.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (q; (CH₃)₃Si), 26.99 (q; CH₃), 37.26 (s; C-quart.), 40.67 (s; C-N₂), 100.86 (t; C-olef.), 145.72 (d; C-olef.).

MS (70 eV): m/e = 182 (9 %, M⁺), 139 (18), 124 (15), 85 (18), 73 (100, (CH₃)₃Si), 59 (21), 45 (15), 28 (15).

C₉H₁₈N₂²⁸Si: Ber. 182.12693 Gef. 183.126 (MS)
C₉H₁₈N₂Si (182.3): Ber. C 59.28 H 9.55 N 15.36
Gef. C 59.02 H 9.25 N 15.03

10.15. 1-Diazo-2,2-dimethylbut-3-enyl-bis-1,3-trimethyl-

silan (96b)

50 mg (0.2 mmol) 95a wurden 1 h auf 60° C erhitzt. Das farblose Öl verfärbte sich nach Hellgelb. Die Umlagerung von 95b nach 96b erfolgte vollständig.

IR (Film): 2960, 2897, 2037 (C=N₂), 1405, 1358, 1247, 1172, 1012, 990, 927, 835, 755 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (s; 18 H), 1.28 (s; 6 H), 5.45 (d; 1 Ha), 5.69 (d; 1 Hb), J(Ha - Hb) = 2.3 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3). δ = 0.27 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.97 (q; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 16.27 (s; C-quart.), 28.96 (q; CH_3), 41.74 (s; $\text{C}=\text{N}_2$), 124.22 (t; $\text{CH}_2=$), 158.17 (s; C-olef.).

MS (70 eV): m/e = 254 (7 %, M^+), 226 (12, $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 181 (13), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 28 (15).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ (254.5):	Ber.	C	56.63	H	10.30	N	11.01
	Gef.	C	56.30	H	10.11	N	10.92

11. Reaktionen mit Übergangsmetall-Komplexen

11.1. β,β -Dimethylstyrol aus 11a und Titanocendichlorid

Zu 11.8 mmol 11a in 5 ml Ether wurden bei -50°C 1.40 g (5.7 mmol) Titanocendichlorid in 5 ml Ether zugetropft. Die Lösung wurde unter Rühren im Laufe von 1 1/2 h auf Raumtemp. gebracht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes (Suspension) zeigte nur breite Banden, was darauf hindeutete, daß eine Redoxreaktion stattgefunden hatte und paramagnetisches Ti(III) entstanden war. Nach Entfernen der festen Bestandteile zeigte das Rohspektrum neben Polymer die Signale von Dimethylstyrol 100. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend hydrolysiert, die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Auszüge wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr lieferte die Destillation bis 100°C (Bad)/12 Torr 0.10 g β,β -Dimethylstyrol (13 %). Zusätzlich fand sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal im Aromatenbereich, das dem Benzol zugeordnet werden kann. Bei Zugabe von Benzol zur Probe erhöhte sich die Intensität dieses Signals deutlich. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fand sich bei 128.3 ppm ein Dublett (Lit.¹⁷⁰ für Benzol 128.5 ppm). Im Massenspektrum war ebenfalls ein Peak bei 78 zu finden.

IR (Film): 1657 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.83 (d; 3 H), 1.88 (d; 3 H), 6.20 (m; 1 H), 7.17 (m; 5 H).

Diese Daten stimmten mit einer authentischen Probe von β,β -Dimethylstyrol überein.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.36 (q; CH_3), 26.81 (q; CH_3), 125.15 (d; C-1), 125.73 (d; C-Ph), 127.97 (d; C-Ph), 128.70 (d; C-Ph), 135.33 (s; C-2), 138.72 (s; C-Ph).

MS (70 eV): m/e = 132 (92 %, M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$: Ber. 132.0929 Gef. 132.092 (MS)

11.2. β,β -Dimethylstyrol aus 11a und Zirkonocendichlorid

Zu 1.00 g Zirkonocendichlorid in 3 ml Ether wurden bei -78°C 6.8 mmol 11a in 5 ml Ether zugetropft und im Laufe von 3 h auf Raumtemp. gebracht. Ab -66°C entstand eine orange Färbung, ab -18°C war die Lösung dunkelbraun. Nach Zugabe von Wasser wurde die wäßrige Phase mit Ether dreimal ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Auszüge wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man neben Benzol bei einer Badtemp. bis $120^\circ\text{C}/12$ Torr 0.60 g (23 %) β,β -Dimethylstyrol. Die NMR-spektroskopischen Daten des Destillats stimmte mit denen unter 11.1. gefundenen überein.

11.3. α,β,β -Trimethylstyrol aus 16a und Titanocendichlorid

Zu 5.0 mmol 16a in 5 ml Ether wurden bei -70°C 0.60 g (2.5 mmol) Titanocendichlorid in 5 ml Ether zugetropft und sehr langsam auf Raumtemp. gebracht. Bei -65°C erfolgte Schwarzfärbung der Mischung. Nach Zugabe von Wasser wurde die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die organischen Auszüge trocknete man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man bei $120^\circ\text{C}(\text{Bad})/5 \times 10^{-2}$ Torr 0.14 g (19 %) α,β,β -Trimethylstyrol.

IR (Film): 1600 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.56 (s; 3 H), 1.78 (s; 3 H), 1.92 (s; 3 H), 7.13 (m; 5 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.51 (q; CH_3), 20.78 (q; CH_3), 22.02

(q; CH₃), 125.70 (d; C-Ph), 127.09 (s; C=C), 127.88 (d; C-Ph), 128.36 (d; C-Ph), 130.61 (s; C=C), 145.36 (s; C-Ph).

MS (70 eV): m/e = 146 (83 %, M⁺).

C₁₁H₁₄: Ber. 146.10905 Gef. 146.111 (MS)

Die Daten des ¹H-NMR-Spektrums von α,β,β-Trimethylstyrol stimmen mit denen der Lit.¹⁷¹ überein.

12. Thermische Isomerisierungen

12.1. Durchführung der thermischen Isomerisierungen

An das eine Ende des Thermolyserohrs der unter 1.3. beschriebenen Thermolyseapparatur wurde ein 10 ml Rundkolben mit Teflonrührfisch und ca. 200 - 300 mg Substanz gehängt. Das andere Ende der Apparatur wurde mit einer Kühlfalle versehen, die je nach Flüchtigkeit der Substanz, mit einer Wasserstrahl- bzw. Hochvakuumpumpe verbunden wurde. Nach Anlegen des Vakuums erfolgte langsame Destillation der Substanz durch das Rohr im Thermolyseofen. Die so isomerisierten Produkte wurden bei -78° C aufgefangen und anschließend spektroskopisch untersucht.

12.2. Thermische Isomerisierung von 23

Thermolyse von 23 bei 443° C und 12 Torr lieferte quantitativ 3-Methylbut-1-ynyl-trimethylsilan (114) mit folgenden spektroskopischen Eigenschaften:

IR (Film): 2968, 2170 (C≡C), 1313, 854, 836 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): σ = 0.13 (s; 9 H), 1.16 (d; 6 Ha), 2.57 (sept.; 1 Hb), J(Ha - Hb) = 7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): σ = 0.57 (q; (CH₃)₃Si), 21.44 (d; C-3), 22.99 (q; C-4), 112.98 (s; C-2), 113.16 (s; C-1).

Die Daten des ¹H-NMR-Spektrums von 114 stimmen mit denen der Lit.¹⁷² überein.

12.3. Thermische Isomerisierung von 26

Thermische Isomerisierung von 26 (0.20 g, 2.0 mmol in 0.3 ml Ether) bei 230° bzw. 440° C und 12 Torr lieferte E-1-Chlor-3-methylbuta-1,3-dien (37a) in quantitativer Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.81 (m; 3 H), 4.86 (m; 2H), 6.35 (q; 2 Ha, b), J(Ha - Hb) = 13.5 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.39 (q; CH₃), 117.37 (t; C-4), 118.73 (d; C-2), 136.15 (d; C-1), 139.30 (s; C-3).

Das ¹H-NMR-Spektrum von 37a stimmt mit dem in der Lit.¹⁷³ überein.

Erwärmt man 26 einige Zeit auf 32° C, so lagert es vollständig zu 3-Chlor-3-methylbut-1-in (35a) um.

Spektroskopische Eigenschaften von 35a:

IR (Film): 2110 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (s; 6 H), 2.51 (s; 1 H).

Diese Daten stimmen mit denen der Lit.¹⁷⁴ überein.

12.4. Thermische Isomerisierung von 27

Thermische Isomerisierung von 27 bei 420° C und 12 Torr lieferte neben etwas Polymer ein Gemisch aus zwei Hauptprodukten, 1-Brom-3-methylbuta-1,3-dien (37b) und 1-Brom-3-methylbuta-1,2-dien (33b) im Verhältnis 2.5 : 1 (NMR-Integration). Die Umlagerung erfolgte vollständig.

¹H-NMR (CDCl₃): 37b: δ = 2.04 (m; CH₃), 4.95 (q; 2 Ha, b),

J(Ha - Hb) = 13.0 Hz.

33a: δ = 1.81 (d; 6 H), 5.76 (sept.; 1 H),

J(Ha - Hb) = 2.0 Hz.

Ließ man 27 bei Raumtemp. ca. 2 h lang stehen, so war die Substanz vollständig zu 3-Brom-3-methylbut-1-in (35b) umgelagert.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (s; 6 H), 2.69 (s; 1 H).

Diese Daten von 35b stimmen mit denen der Lit.¹⁷⁵ überein.

12.4.1. Thermische Isomerisierung von 37b

Destillation einer Probe von 37b (0.02 g, 1.4 mmol in (0.5 ml Ether) lieferte 10 % 33b. 90 % des Ausgangsmaterials blieben unverändert (NMR-Integration).

12.5. Thermische Isomerisierung von 30

Thermische Isomerisierung von 30 bei 462° C und 10⁻⁴ Torr lieferte neben etwas Polymer zwei Produkte, 1-Isopropenolyl-3-methylbuta-1,3-dien (37c), sowie vermutlich ein Keton unbekannter Struktur.

Spektroskopische Daten von 37c:

IR (Film): 1640, 1610 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (d; 12 Ha), 1.83 (s; 3 H), 2.98 (sept.; 4Hb), 4.90 (m; 2 H), 5.83 (q; 2 Hc, d), J(Ha -Hb) = 6.4 Hz, J(Hc - Hd) = 16 Hz.

Keton:

IR (Film): 1706 cm⁻¹.

12.6. Thermische Isomerisierung von 31

Thermische Isomerisierung von 31 bei 425° C und 5x10⁻² Torr lieferte vollständig 2,5,5,8-Tetramethyl-5-silano-na-3,6-dien (115).

IR (Film): 2976, 2170 (C≡C), 1313, 1248, 1160, 1105, 972, 838, 780, 734, 705, 676 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s; 6 H), 1.17 (d; 12 Ha), 2.59 (sept.; 2 Hb), J(Ha -Hb) = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (q; (CH₃)₂Si), 21.51 (q; CH₃), 22.72 (d; C-2/8), 80.49 (s), 113.61 (s).

MS (70 eV): m/e = 192 (38 %, M⁺), 177 (100, M⁺-CH₃), 125 (31), 68 (54), 84 (85), 49 (18), 47 (18).

C₁₂H₂₀²⁸Si: Ber. 192.13343 Gef. 192.129 (MS)

C₁₂H₂₀Si (192.38): Ber. C 74.92 H 10.48

Gef. C 75.05 H 10.60

12.7. Thermische Isomerisierung von 39

Thermische Isomerisierung von 39 lieferte bei 453° C und 12 Torr ein Gemisch aus zwei Verbindungen, 3-Trimethylsilyl-3-methylbut-1-ynyltrimethylsilan (60c) und 3-Methylbuta-1,2-dienyl-1-bis-trimethylsilan (115) im Verhältnis 1 : 1.

Spektroskopische Daten von 60c:

IR (Film): 2143 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 (s; 9 H), 0.13 (s; 9 H), 1.13 (s; 6 H).

Die Daten von 60c stimmen mit denen der Lit.¹⁷² überein.

Spektroskopische Daten von 115:

IR (Film): 1943 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (s; 18 H), 1,60 (s; 6 H).

Die Daten von 115 stimmen mit denen der Lit.¹⁷⁶ überein.

12.8. Thermische Isomerisierung von 47

Die thermische Isomerisierung von 47 bei 490° C und 12 Torr lieferte drei Hauptprodukte, 1-Allyl-3-methylbuta-1,2-dienyl-1-trimethylsilan (60d), 3-Methylbut-3-enyltrimethylsilan (116b) und 3-Methylbut-1-ynyltrimethylsilan (118). Zusätzlich hatte sich auch etwas Polymer gebildet.

Spektroskopische Daten von 60d:

IR (Film): 1943 (C≡C), 1640 (C=C) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 (s; 9 H), 1.26 (m; 6 H), 4.80 - 5.13 (m; 2 H), 5.56 - 5.98 (m; 1 H).

Spektroskopische Daten von 118:

IR (Film): 2154 (C≡C), 1608 (C=C) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (s; 9 H), 1.87 (m; 3 H), 5.25 (m; 2 Ha, b), J(Ha -Hb) = 2.5 Hz.

Das Spektrum von 166b stimmte mit denen unter 12.2. gefundenen und dem der Lit.¹⁷² überein.

12.9. Thermische Isomerisierung von 48

48 lagerte bei 32° C neben wenig unidentifizierbarem Material zu zwei Hauptprodukten, 3-Chlor-3-methylbut-1-ynyltrimethylsilan (60b) und 3-Methylbut-3-en-1-ynyltrimethylsilan (118), um. Das Verhältnis von 60b zu 118 betrug 4 : 1.

Spektroskopische Daten von 60b:

IR (Film): 2164 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.16 (s; 9 H), 1.82 (s; 6 H).

Die spektroskopische Daten von 60b stimmen mit denen der Lit.¹⁷² überein.

12.10. Thermische Isomerisierung von 50

Thermische Isomerisierung von 50 bei 410° C und 5x10⁻² Torr lieferte drei identifizierbare Produkte, 1-Phenylthio-3-methylbuta-1,2-dienyltrimethylsilan (116c), 3-Methylbut-3-en-1-ynyltrimethylsilan (118) und Thiophenol. Das Verhältnis von 116c : 118 : PhSH = 1.1 : 1 : 1 (NMR-Integration).

Spektroskopische Daten von 116c:

IR (Film): 1941 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 (s; 9 H), 1.56 (s; 6 H), 7.16 (m; 5 H).

Thiophenol wurde durch Zugabe einer authentischen Probe identifiziert.

12.11. Thermische Isomerisierung von 51

Thermische Isomerisierung von 51 bei 480° C und 12 Torr lieferte zwei Hauptprodukte, 1,3-Dimethylbuta-1,2-dienyltrimethylsilan (116d) und 1,3-Dimethylbuta-1,3-dienyltrimethylsilan (117) im Verhältnis 1 : 3.

Spektroskopische Daten von 116d:

IR (Film): 1947 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 (s; 9 H), 1.56 (s; 6 H), 7.16 (m; 5 H).

Diese Daten stimmen mit denen der Lit.¹⁷⁸ überein.

Spektroskopische Daten von 117:

IR (Film): 1600, 1570 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10 (s; 9 H), 1.90 (m; 3 H), 4.92 (m; 1 H), 5.00 (m; 1 H), 5.25 (s; 1 H).

12.12. Thermische Isomerisierung von 54

Thermische Isomerisierung von 54 lieferte bei 484° C und 10⁻⁴ Torr praktisch vollständig 3-Methylbut-1-inyltrimethylsilan (114).

Die gefundenen Daten für 114 stimmen mit denen unter 12.2. und denen der Lit.¹⁷² überein.

13. Metallierung von Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (6)

Stellvertretend für die zahlreichen Versuche, bei denen Reaktionszeit, Temperatur, Basenkonzentration und Lösungsmittel verändert wurden, sei hier ein Versuch beschrieben, der die Grundtendenz der Arbeitsweise widerspiegelt. Es wurde der Versuch gewählt, bei dem der Umsatz der Ausgangsverbindung 6 ca. 50 % erreichte,

In einem 100 ml-Dreihalskolben wurden 64.8 ml (99.2 mmol) BuLi in n-Hexan vorgelegt, das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt, zum Rückstand wurden 14.8 ml (99.2 mmol) TMEDA zugegeben. Anschließend wurden zur Base bei 60° C 2.15 g (26.8 mmol) 6 zugetropft und die Lösung bei gleicher Temp. 5 d gerührt. Nach der Hydrolyse mit Wasser und Zugabe von 10 ml n-Octan, sowie Ausschütteln mit 2 N Salzsäure und Natronlauge wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Bei der Destillation der leichtflüchtigen Anteile, die bei 12 Torr erhalten wurden, über einer Mikrosplattrohrkolonne konnte keine Trennung des Materials erzielt werden.

Die Fraktionen enthielten Benzol, 6, Octan und zwei unbekannte Substanzen. Eine gaschromatographische Trennung des Gemisches gelang ebenso nicht.

Spektroskopische Daten der unbekannten Substanzen:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (d), 2.80 (m), 6.39 (m).

ZUSAMMENFASSUNG

1. 3,3-Dimethyl- und 3-Methyl-3-phenylcyclopropen, 11 und 12, ließen sich an der CC-Doppelbindung selektiv mono- und dimetallisieren. Alle vier Anionen waren bei Raumtemperatur stabil. Aus 1,3,3-trisubstituierten Cyclopropenen ließen sich mit Hilfe von Organolithiumbasen leicht die entsprechenden 1-Cyclopropenyllithium-Verbindungen darstellen. Das 1-Lithio-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen (23a) war nur bei tiefen Temperaturen beständig, konnte aber durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die "Monoanionen" 11a, 12a, 16a, 23a, 24a und 25a zeigten im ^{13}C -NMR-Spektrum für den metallierten Kohlenstoff chemische Verschiebungen, die im Vergleich zu den entsprechenden Cyclopropenen 11, 12, 16, 23, 24 und 25 um 34 - 42 ppm, abhängig vom Substitutionsgrad, tieffeldverschoben waren. Für das C-2-Atom war der Tieffeldshift bedeutend geringer (7 - 21 ppm) und ebenfalls substituentenabhängig. Alle anderen C-Atome zeigten im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen nur geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Der ^{13}C -NMR-Tieffeldshift der am Lithium gebundenen C-Atome war beim "Dianion" 12b im Vergleich zu 12 mit 56 - 62 ppm noch deutlicher.

2. $[\text{}^6\text{Li}]\text{1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen}$ (12a) kommt in THF-Lösung bei -74°C in drei Aggregaten vor. Hauptkomponente ist ein Tetramer. Daneben liegt es noch als Dimer und zu geringen Anteilen möglicherweise in oktaedrischer Anordnung vor. $[\text{}^6\text{Li}]\text{1-Lithio-2-trimethylsilyl-3,3-dimethylcyclopropen}$ (23a) bildet in THF bei -75°C ein dimeres Aggregat. Dies darf man aus den Aufspaltungsmuster des lithiierten C-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen und aus der ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstante schließen. 1,2-Dilithiierte Cyclopropene besitzen in THF-Lösung keine

einheitliche Struktur. Sie existieren vielmehr in verschiedenen oligomeren Aggregaten.

3. 1-Cyclopropenyllithium-Verbindungen ließen sich mit einer Reihe von Elektrophilen umsetzen. War der Substituent des entstehenden Cyclopropens in der Vinyl-Position elektronenziehend und die zweite olefinische Position unbesetzt, so waren die Cyclopropene temperaturempfindlich und öffneten schon bei Raumtemperatur leicht den Ring. Es bildeten sich Allene oder Alkine. Die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe in die Vinyl-Position hatte im allgemeinen eine thermische Stabilisierung zur Folge. 1,2-Dilithiocyclopropene ließen sich nur eingeschränkt mit Elektrophilen umsetzen.

4. 1-Chlor- und 1-Brom-3,3-dimethylcyclopropen, 26 und 27, reagierten mit Basen unter sofortiger Halogenwasserstoff-Abspaltung. Als reaktive Zwischenstufe ließ sich Dimethylvinyliden-Carben 64 nachweisen. Ein Cyclopropin wird nicht gebildet.

5. Bis-(2-lithio-3,3-dimethylcyclopropenyl)dimethylsilan (31b) ließ sich mit Dimethyldichlorsilan und -stannan nach wäßriger Aufarbeitung zum Achtring 77, bzw. Zwölftring 78 cyclisieren.

6. Cuprat-Komplexe von 1-Lithiocyclopropenen wurden mit Hilfe von Sauerstoff oxidativ gekuppelt. Es entstanden Derivate einer neuen Substanzklasse, des 1,1'-Bicyclopropenyls. Sie waren nur dann stabil, wenn die 2- und 2'-Position mit Trimethylsilyl-Gruppen substituiert war. Thermisch, photochemisch und mit Silber(I)-Ionen katalysiert, lagerten die bei Raumtemperatur stabilen Vertreter zu Octa-2,6-dien-4-inen, 85 und 86, um.

1-Trimethylsilyl-substituierte Cyclopropene öffneten bei

der thermischen Isomerisierung spezifisch die benachbarte C-C-Bindung.

7. $1-\eta^1$ -Übergangsmetall-Komplexe von Cyclopropenen waren bei Raumtemperatur instabil und polymerisierten zumeist. Aus einigen 1-Lithiocyclopropenen erhielt man mit Titanocen- und Zirkonocendichlorid überraschenderweise Styrol-Derivate, die durch Kupplung des ursprünglichen Cyclopentadienyl- und Cyclopropenylrestes gebildet wurden.

8. Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (6) ließ sich mit BuLi/TMEDA und BuLi/KO-t-Bu in 1-Position nicht ausreichend im präparativ nutzbarem Ausmaß metallieren. Das Tricyclohexan lagerte während der Metallierung zu Benzol und zwei weiteren unbekannten Substanzen um. 1-Chlor- und 1-Brom-3,3-dimethylcyclopropen, 26 und 27, ließen sich photochemisch oder katalytisch nicht zu Tricyclohexanen dimerisieren.

LITERATURVERZEICHNIS

1. S.W.Benson, Thermochemical Kinetics, 173, J.Wiley & Sons, New York, 1968.
2. Organic Chemistry, edited by A.T.Blomquist und H.Wasser-
man, Vol. 1, W.Kirmse, Carben Chemistry, second Edition,
363, Academic Press, New York - London, 1971.
3. F.L.Carter und V.L.Frampton, Chem. Rev. 64, 497 (1964)
und dort zit. Lit.
4. G.L.Closs, Proc. Chem. Soc. 1962, 152.
5. H.G.Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, 1969.
6. A.J.Schipperijn und P.Smael, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,
92, 1121 (1972).
7. A.J.Schipperijn und P.Smael, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,
92, 1159 (1972).
8. A.J.Schipperijn und P.Smael, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,
92, 1299 (1972).
9. Übersichten: M.Schlosser, Struktur und Reaktivität pola-
rer Organometalle, Springer, Berlin, 1973; T.L.Brown,
Advanc. Organomet. Chem. 3, 365 (1965); Acc. Chem. Res.
1, 23 (1968).
10. J.Berkovitz, B.A.Bofus und T.L.Brown, J. Phys. Chem. 65,
1380 (1981) und dort zit. Lit.
11. H.Dietrich, Acta Chryst. 16, 681 (1963).
12. E.Weiss und E.A.Lucken, J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1973, 44.
13. D.Seebach, R.Hässig und J.Gabriel, Hel. Chim. Acta, 66,
308 (1983).
14. E.A.Jemmis, J.Chandrasekhar und P.v.R.Schleyer, J. Am.
Chem. Soc. 101, 2848 (1979).
15. G.Winkelhofer, R.Janoschek, F.Fratev, G.W.Spitznagel,
J.Chandrasekhar und P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc.
107, 332 (1985).
16. P.v.R.Schleyer, E.Kaufmann, G.W.Spitznagel, R.Janoschek

- und G.Winkelhofer, Organometallics 5, 79 (1986).
17. M.L.Deem, Synthesis 1982, 701 und dort zit. Lit.
 18. F.-X.Huber, J.Sauer, W.S.McDonald und H.Nöth, Chem. Ber. 115, 448 (1982).
 19. D.Seyferth, H.Yamazaki und D.L.Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963).
 20. P.Binger, Synthesis 1974, 191.
 21. N.V.Bovin, L.S.Surmina, N.Y.Yakuskina und I.G.Bolesov, J. Org. Chem. USSR 13, 1749 (1977).
 22. G.L.Closs, L.E.Closs und W.A.Böll, J. Am. Chem. Soc. 85, 3796 (1963).
 23. G.B.Kaufmann und L.A.Teter, Inorg. Synthesis 7, 9 (1963).
 24. H.O.House, Ch.-Y.Chu, J.M.Wilkins und H.J.Umen, J. Org. Chem. 40, 1460 (1975).
 25. G.L.Closs und K.P.Krantz, J. Org. Chem. 31, 638 (1966).
 26. A.J.Schipperijn und J.Lukas, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 572 (1973).
 27. W.Schlenk und J.Holtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 262 (1910).
 28. K.Ziegler und H.Colonius, Liebigs Ann. Chem. 479, 1370 (1930).
 29. R.West und E.G.Rochow, J. Org. Chem. 18, 1739 (1953).
 30. K.Ziegler, K.Nagel und M.Patheiger, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 345 (1955).
 31. D.L.Skinnes, D.J.Peterson und T.J.Logan, J. Org. Chem. 32, 105 (1967).
 32. V.Rautenstauch, Angew. Chem. 87, 254 (1975).
 33. L.A.Shimp, und R.J.Lagow, J. Org. Chem. 44, 2311 (1978).
 34. J.Seitz, G.Schat, O.S.Akkerman und F.Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 104, 6848 (1982).
 35. R.M.Magid, T.C.Clarke und C.D.Duncan, J. Org. Chem. 36, 1320 (1971).
 36. G.Schröder, Chem. Ber. 96, 3178 (1963).
 37. A.A.Formanovskij, L.J.Leonora, N.J.Yakushkina, M.Bakhbukh, Y.K.Grishin und I.G.Bolesov, J. Org. Chem. USSR 13, 1745 (1977).

38. G.L.Closs in H.Hart und G.J.Karabatsos "Advances in Alicyclic Chemistry", Vol. 1, p. 53, Academic Press, New York-London 1966.
39. S.Wawzonek, B.J.Strudnicka und A.A.Zigman, J. Org. Chem. 34, 1316 (1969).
40. K.B.Wiberg, R.K.Barnes und J.Albin, J. Am. Chem. Soc. 79, 4994 (1957).
41. R.M.Magid und J.G.Welch, J. Am. Chem. Soc. 90, 5211 (1968).
42. R.F.Cunio und Y.-K.Han, J. Organomet. Chem. 174, 247 (1979).
43. K.B.Baucom und G.B.Butler, J. Org. Chem. 37, 1370 (1972).
44. G.L.Closs und L.B.Larrabie, Tetrahedron Lett. 1965, 287.
45. J.N.Schoolery, J. Phys. Chem. 31, 1427 (1959); N.Müller und D.E.Pritchard, J. Phys. Chem. 31, 768, 1471 (1959).
46. J.A.Dill, A.Greenberg und J.F.Liebman, J. Am. Chem. Soc. 101, 6814 (1979).
47. D.E.Applequist und E.G.Saurborn, J. Org. Chem. 37, 1676 (1972).
48. J.P.C.M.van Donjen, H.W.D.van Dijman und M.J.A.de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 93, 29 (1974).
49. G.Fraenkel und G.Pramanik, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1527.
50. H.Spieseke und W.G.Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
51. V.B.Cheney und D.M.Grant, J. Am. Chem. Soc. 89, 5319 (1967); 88, 5397 (1966).
52. R.Waak, L.D.McKeever und M.A.Doran, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 117.
53. R.Waak, M.A.Doran, E.B.Baker und G.A.Olah, J. Am. Chem. Soc. 88, 1272 (1966).
54. H.D.O'Brian, R.C.Russel und J.A.Hart, J. Am. Chem. Soc. 101, 633 (1979).

55. A.G.Abatjoglou, E.L.Elief und L.F.Kuyper, J. Am. Chem. Soc. 99, 8262 (1977).
56. G.Fraenkel und H.P.Hallden-Abberton, J. Am. Chem. Soc. 103, 5657 (1981).
57. R.H.Cox und H.W.Terry Jr., J. Magn. Res. 14, 317 (1974).
58. L.M.Seitz und T.L.Brown, J. Am. Chem. Soc. 88, 2174 (1966).
59. E.G.Hartwell und T.L.Brown, J. Am. Chem. Soc. 88, 4625 (1966).
60. G.Fraenkel, M.Henrichs, M.Hewitt, B.M.Su und J.M.Geckle, J. Am. Chem. Soc. 102, 3345 (1980).
61. L.M.Jackman und N.M.Szevereyi, J. Am. Chem. Soc. 99, 4855 (1977).
62. G.F.Hartwell und A.Allerhand, J. Am. Chem. Soc. 93, 4415 (1971).
63. L.D.McKeever, R.Waak, M.A.Doran und E.B.Baker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3244 (1968); 91, 1047 (1969).
64. L.D.McKeever und R.Waak, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 750.
65. G.Fraenkel, A.M.Fraenkel, J.M.Geckle und F.Schoss, J. Am. Chem. Soc. 101, 4745 (1979).
66. D.Seebach, H.Siegl, J.Gabriel und R.Hässig, Helv. Chim. Acta 63, 2046 (1980).
67. R.Hässig und D.Seebach, Helv. Chim. Acta 66, 2269 (1983).
68. D.Seebach, J.Gabriel und R.Hässig, Helv. Chim. Acta 67, 1083 (1984).
69. I.B.Avezov, I.G.Bolesov und R.Y.Levina, J. Org. Chem. USSR 10, 2129 (1974).
70. V.I.Sorokin, V.N.Droz, N.P.Akimova und I.I.Grandberg, J. Org. Chem. USSR 13, 67 (1977).
71. O.A.Nesmeyanova, T.Y.Rudashevskaya, E.A.Aleksandrova und B.D.Kasanskii, Bull. Akad. Sci. USSR 1971, 1503.
72. N.I.Yakuskina, G.R.Zhurina, L.S.Surmina, J.K.Grishin, D.V.Buzhenov, V.V.Plemenkov und I.G.Bolesov, J. Gen. Chem. USSR 52, 1604 (1982).

73. A.Padwa, J.Pulver und R.J.Rosenthal, J. Org. Chem. 49, 856 (1984).
74. G.L.Closs und L.E.Closs, J. Am. Chem. Soc. 83, 1003 (1961).
75. G.L.Closs und L.E.Closs, J. Am. Chem. Soc. 85, 99 (1963).
76. V.A.Chernyshev und M.L.Komendantov, J. Gen. Chem. USSR 49, 421 (1979).
77. A.M.Moiseenkov, B.A.Czeskis, T.Y.Rudashevskaya, O.A.Nesmeyanova und V.A.Semenovsky, Tetrahedron Lett. 1981, 151.
78. F.Fisher und D.E.Applequist, J. Org. Chem. 30, 2089 (1965).
79. W.v.E.Doering und T.Mole, Tetrahedron 10, 165 (1960).
80. P.Dowd und A.Gold, Tetrahedron Lett. 1969, 85.
81. F.I.Weigert, R.L.Baird und J.R.Shapley, J. Am. Chem. Soc. 92, 6630 (1970).
82. K.O.Henseling und P.Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 2803 (1975).
83. M.Neuenschwander und W.K.Schenk, Chimia 29, 215 (1973).
84. M.S.Baird und W.Nethercott, Tetrahedron Lett. 1984, 605 und dort zit. Lit.
85. M.S.Baird, R.S.Buxton und J.S.Whitley, Tetrahedron Lett. 1984, 2829.
86. M.S.Baird, Tetrahedron Lett. 1984, 4829.
87. W.E.Billups, L.J.Lim, B.E.Arney, W.A.Rodin und E.W.Casserly, Tetrahedron Lett. 1984, 3953.
88. R.Breslow, G.Ryan und T.J.Groves, J. Am. Chem. Soc. 92, 988 (1970).
89. R.West und W.Goyert, Tetrahedron Lett. 1970, 4067.
90. G.Melloni und J.Ciabattoni, J. Chem. Soc. Chem., Commun. 1968, 1505.
91. W.Eymann und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1972, 4213.
92. D.Seyferth und T.F.Jula, J. Organomet. Chem. 14, 109 (1968).
93. L.Crombie, P.J.Griffin und B.J.Walker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1962, 1207.

94. C.Dietrich-Buchecker und M.Franck-Neumann, Tetrahedron 33, 750 (1977).
95. B.T.Groebel und D.Seebach, Chem. Ber. 110, 867 (1977).
96. K.B.Wiberg und B.J.Nist, J. Am. Chem. Soc. 83, 1226 (1963).
97. K.Geibel und H.J.Mäder, Chem. Ber. 103, 1645 (1970).
98. W.Brügel, Handbook of NMR-Parameters Vol. 2, 342, Heyden & Sons London 1979.
99. H.Günther und H.Seel, Org. Mag. Res. 8, 299 (1976).
100. M.Bakhbukh, Y.K.Grishin, A.A.Formanovskii, L.S.Surmina und I.G.Bolesov, Proc. Chem. Soc. USSR 243, 580 (1978).
101. K.-H.Albert und H.Dürr, Org. Mag. Res. 12, 687 (1979).
102. B.E.Mann und B.E.Taylor, ¹³C-NMR-Data for Organometallic Compounds, Academic Press New York, 1981.
103. P.Saxe und H.Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 102, 3239 (1980).
104. G.L.Closs, W.A.Böll und H.Heyn, J. Am. Chem. Soc. 90, 173 (1968).
105. H.D.Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 83, 4990 (1961).
106. R.Breslow und P.Gal, J. Am. Chem. Soc. 81, 4747 (1959).
107. W.H.deWolf, W.Stal, J.F.Landheer und F.Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 405 (1971).
108. R.Breslow, P.Gal, H.W.Chang und L.J.Altman, J. Am. Chem. Soc. 87, 5139 (1965).
109. T.Shono, T.Toda und R.Oda, Tetrahedron Lett. 1970, 369.
110. K.Okamoto, K.Kamatsu und A.Hitori, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3881 (1973).
111. M.W.Greyston und D.M.Lemal, J. Am. Chem. Soc. 98, 1278 (1976).
112. J.H.Davis, K.J.Shea und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1499 (1977).
113. R.Weiss und C.Schlierf, Angew. Chem. 83, 887 (1971); Int. Ed. 10, 811 (1971).
114. W.H.de Wolf, J.W.van Straten und F.Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1972, 3509.

115. R.Weiss und S.Andrae, Angew. Chem. 85, 145, 147 (1973);
Int. Ed. 12, 150, 152 (1973).
116. A.Greenberg und J.F.Liebman, J. Am. Chem. Soc. 103,
44 (1981).
117. H.-H.Stechl, Chem. Ber. 97, 2681 (1964).
118. J.B.Bolesov, L.G.Zaitseva, V.V.Plemenkov, J.B.Avezov
und L.S.Surmina, J. Org. Chem. USSR 14, 64 (1978).
119. M.L.Deem, Synthesis 1972, 675 und dort zit. Lit.
120. H.D.Aue, R.B.Lorens und G.S.Helwig, J. Org. Chem. 44,
1202 (1979).
121. H.D.Aue und G.S.Helwig, Tetrahedron Lett. 1974, 721.
122. L.G.Zaitseva, I.B.Avezov, O.A.Subbotin und I.G.Bolesov,
J. Org. Chem. USSR 11, 1400 (1975).
123. A.Padwa, T.Kumagai und M.Tohidi, J. Org. Chem. 48,
1478 (1983) und dort zit. Lit.
124. M.Schneider und B.Csacsako, Angew. Chem. 89, 905 (1977);
Int. Ed. 16, 867 (1977); H.Prinzbach und V.Fischer,
Helv. Chim. Acta, 50, 1692 (1967); E.v.Demlov und N.
Ud-Din, J. Chem. Res. (S), 1978, 40; P.T.Izzo und A.
S.Kende, Chem. and Ind. 1964, 839; R.Breslow, T.Eicher,
A.Krebs, R.A.Peterson und J.Possner, J. Am. Chem. Soc.
87, 1320 (1965); H.M.Cohen, J. Heterocycl. Chem. 4,
130 (1967); M.Franck-Neumann und C.Buchecker, Tetra-
hedron Lett. 1964, 2659.
125. E.A.Feiring und J.Ciabattoni, J. Org. Chem. 37, 3784
(1973); S.Massamune und M.Kato, J. Am. Chem. Soc. 97,
4180 (1965); E.H.White, G.E.Maier, R.Graeve, U.Zirn-
giebel und E.W.Friend, J. Am. Chem. Soc. 88, 611 (1966).
126. D.W.Adamson und J.Kenner, J. Org. Chem. 1935, 286;
C.D.Hurd und S.C.Liu, J. Am. Chem. Soc. 57, 2656 (1935);
J.L.Brewbaker und H.Hart, J. Am. Chem. Soc. 91, 711
(1969).
127. S.Fredericks und J.L.Thomas, J. Am. Chem. Soc. 100,
350 (1978).
128. J.P.Vissers, A.J.Schipperijn und J.Lukas, J. Organomet.
Chem. 47, 433 (1973).

129. J.J.DeBoer und D.J.Bright, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 662.
130. P.Binger, M.J.Doyle, J.McMeeking und C.J.Krüger, J. Organomet. Chem. 135, 405 (1977).
131. P.Binger und M.J.Doyle, J. Organomet. Chem. 162, 195 (1978).
132. R.Fiato, P.Mushak und M.A.Battiste, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 869.
133. P.Mushak und M.A.Battiste, J. Organomet. Chem. 17, P 46 (1969).
134. G.Dettlaf, U.Behrens und E.Weiss, Chem. Ber. 111, 3019 (1978).
135. P.Binger, B.Cetinkaya und C.J.Krüger, J. Organomet. Chem. 158, 63 (1978).
136. M.G.Newton, N.S.Pantaleo, R.B.King und C.-K.Chu, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 10.
137. M.D.Simone, P.J.Desroisiers und R.P.Huges, J. Am. Chem. Soc. 104, 4842 (1982).
138. R.Gompper und E.Bartmann, Angew. Chem. 90, 490 (1978); Int. Ed. 17, 456 (1978).
139. R.Gompper, E.Bartmann und H.Nöth, Chem. Ber. 112, 218 (1979).
140. R.P.Hughes, J.M.Lambert, J.W.Reisch und W.L.Smith, Organometallics 1, 1493 (1982).
141. Übersicht: M.Bottrill, P.P.Gavens, J.W.Kelland und J.McMeeking in G.Wilkinson, F.G.A.Stone und E.W.Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 3, 401, Pergamon Press, Oxford, 1982.
142. D.Seebach und B.Weidmann, Angew. Chem. 95, 12 (1983); Int. Ed. 22, 31 (1983).
143. C.J.Cardin, D.J.Cardin, M.J.Kelly, R.J.Norton und A.Ray, J. Organomet. Chem. 132, C 23 (1977).
144. J.A.Waters und G.A.Mortimer, J. Organomet. Chem. 27, 417 (1970).
145. W.H.Boon und M.D.Rausch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 397.

146. G.J.Erskine, D.A.Wilson und J.D.McGowan, J. Organomet. Chem. 114, 119 (1976); G.J.Erskine, J.Hartgerenk, L.E.Weinberg und J.D.McGowan, J. Organomet. Chem. 170, 5 (1979).
147. C.P.Boekel, J.H.Teuben und H.J.L.de Mejer, J. Organomet. Chem. 81, 371 (1974); C.P.Boekel, H.J.Teuben und H.J.L.de Mejer, J. Organomet. Chem. 102, 161 (1975).
148. T.L.Butkowskij-Walkiw, Dissertation Universität München 1985.
149. K.B.Wiberg und W.J.Bartley, J. Am. Chem. Soc. 82, 6375 (1968).
150. R.Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 91, 6250 (1969).
151. R.D.Streeper und P.J.Gardener, Tetrahedron Lett. 1973, 767.
152. R.Srinivasan, J. Chem. Soc., Chem Commun. 1971, 1041.
153. M.A.Battiste, B.Halton und R.H.Grubbs, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 907.
154. E.J.York, W.Dittmar, R.J.Stevenson und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 95, 5680 (1973).
155. J.H.Davis, W.A.Goddard und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 98, 4017 (1976).
156. J.H.Davis, W.A.Goddard und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 99, 2427 (1977).
157. R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Int. Ed. 8, 781 (1969).
158. N.Obata und I.Moritani, Tetrahedron Lett. 1966, 1503.
159. O.Baumgärtel, Dissertation Universität München 1982.
160. A.El-Kaly, E.Haanaes und D.A.Rokstad, Acta Chem. Scand. Ser. A, 31, 402 (1977).
161. A.Padwa, Acc. Chem. Res. 12, 319 (1979).
162. J.A.Pincock und R.J.Boyd, J. Can. Chem. Soc. 55, 2482 (1977).
163. W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Miller), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 765, G.Thieme, Stuttgart 1959; A.Weissberger und E.S.Proskauer in

- "Techniques of Chemistry", Bd. 7, Interscience, New York 1955.
166. H.Kuivilar und O.F.Beumel, J. Am. Chem. Soc. 83, 1246 (1961).
167. D.Michelot, J.-C.Clinet und G.Linstrumelle, Syn. Commun. 1979, 1905.
168. M.Marszak, M.Simalts und A.Suleiman, Tetrahedron Lett. 1979, 1905.
169. B.Lythgoe und J.Waterhouse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1979, 2429.
170. M.Hesse, H.Meier und B.Zeh in "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", S. 214, G. Thieme Verlag Stuttgart 1979.
171. J.E.McMurry, M.P.Flemming, K.L.Kees und C. R. Kempster, J. Org. Chem. 43, 3255 (1978).
172. W.Priester, R.West und T.L.Chwang, J. Am. Chem. Soc. 98, 8413 (1976).
173. G.Stammann, Z.Rehmann und K.Griesbaum, Chem. Ber. 113, 3103 (1980).
174. R.M.Fantazier und M.L.Poutsma, J. Am. Chem. Soc. 90, 5940 (1968).
175. V.J.Shiner Jr. und J.S.Humphrey Jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 922 (1967).
176. M.Ishikawa, K.Nishimura, H.Sugisawa und M.Kumada, J. Organomet. Chem. 194, 147 (1980).
177. C.N.Bush und D.E.Applequist, J. Org. Chem. 42, 1046 (1977).
178. R.L. Danheiser, D.J.Carini, D.M.Fink und A.Basak, Tetrahedron 39, 935 (1983).

Lebenslauf

Geburtsdatum:	4. Juli 1955
Geburtsort:	Palling
Eltern:	Franz Gröger, Schlosser Rosemarie Gröger, geb. Holz
Schulbesuch:	1962 - 1967 Volksschule Palling 1967 - 1976 Gymnasium Trostberg Juni 1976 Abitur
Wehrdienst:	1976 - 1977 Regensburg/Traunstein
Studium:	1977 - 1983 Chemiestudium an der Ludwigs-Maximilians- Universität München Mai 1980 Diplomchemiker-Vorprüfung Mai 1982 Mündliche Diplomprüfung Juli 1982 - Anfertigung einer Diplom- April 1983 arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München Juli 1983 - Anfertigung einer Doktor- Aug. 1985 arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher	seit vollbeschäftigte wiss. Hilfs-
Werdegang:	Juli 1983 kraft im Praktikum für Mediziner, in den organisch- chemischen Grundpraktika I und II und im organisch- chemischen Fortgeschrittenen- Praktikum am Institut für Organische Chemie der Universität München

